

1852.

ANNALEN

No. 12.

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXXVII.

I. Ueber die von Grove beobachtete Abhängigkeit  
des galvanischen Glühens von der Natur des um-  
gebenden Gases; von R. Clausius.

Grove theilt im *Phil. Mag.* V. 27, p. 445 mit, daß wenn man einen Draht durch einen galvanischen Strom in atmosphärischer Luft zur Weißgluth gebracht hat, und man stülpt ein Gefäß mit Wasserstoff darüber, dann sein Licht so plötzlich erlischt, wie es mit der Flamme einer Kerze geschehen seyn würde. In einer späteren Arbeit <sup>1)</sup> ist er auf diesen Gegenstand noch specieller eingegangen, wobei besonders der folgende Versuch von Wichtigkeit ist. Er schaltete in den Schließungsbogen einer Voltaischen Batterie zwei ganz gleiche Stücke Platindraht ein, welche schraubenförmig gewunden in zwei kleine Glasröhren eingeschlossen waren, deren eine Sauerstoff, die andere Wasserstoff enthielt, und legte die so vorgerichteten Röhren in zwei gleiche mit gleichen Quantitäten Wasser versehene Gefäße, welche als Calorimeter dienten. Wurde nun die Verbindung mit der Batterie hergestellt, so daß beide Drähte von demselben Strome durchflossen wurden, so gerieth der in Sauerstoff befindliche Draht in Weißgluth, während der in Wasserstoff befindliche nicht sichtbar glühte. Zugleich stieg durch die von den Drähten abgegebene Wärme die Temperatur in den Calorimetern, aber in verschiedenem Grade, nämlich in dem die Wasserstoffröhre umgebenden von 60° F. bis 70° und in dem die Sauerstoffröhre umgebenden von 60° bis 81°.

1) *Phil. Mag.* V. 35, p. 114, und diese Ann. Bd. 78, S. 366.

In ähnlicher Weise verglich Grove auch andere Gase mit dem Wasserstoff, und fand dabei unter anderen folgende Zahlen, welche ich zur leichteren Uebersicht dadurch reducirt habe, daß ich immer die in demselben Versuche beim Wasserstoffe beobachtete Wärmemenge als Einheit genommen habe,

## (I.)

Gase in denen der Draht sich befand.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Kohlensäure.	ölbild. Gas.	Wasser- stoff.
abgegebene Wärmemen- gen.	2,26	2,10	1,90	1,57	1

Schon bei der Uebersetzung eines Aufsatzes, welcher die erste Mittheilung enthält, hat Poggendorff die Ansicht ausgesprochen <sup>1)</sup>, daß das Erkalten eines galvanisch glühenden Drahtes in verschiedenen Gasen wohl *mutatis mutandis* nach denselben Gesetzen geschehe, welche Dulong und Petit für das Erkalten eines auf gewöhnliche Weise erhitzten Körpers festgestellt haben, und nach welchen ebenfalls das Wasserstoffgas das stärkste Abkühlungsvermögen besitzt. Diese Erklärungsweise wird aber von J. Müller in seinem »Bericht über die neuesten Fortschritte in der Physik« S. 396 bestritten, wobei er besonders den zuletzt erwähnten Versuch als unzweideutig gegen dieselbe sprechend ansieht. Er sagt darüber: »Dieser Versuch beweist entschieden, daß das schwächere Glühen des Drahtes im Wasserstoff bei vollkommen gleicher Stromstärke nicht etwa darin zu suchen ist, daß das Wasserstoffgas dem Drahte seine Wärme schneller entzieht, sonst müßte ja gerade das Wasser sich schneller erwärmen, welches die Wasserstoffröhre umgiebt. Alles deutet darauf hin, daß in dem Drahte, wenn er von Wasserstoffgas umgeben ist, wirklich eine geringere Wärmeproduction stattfindet.« Demgemäß schließt Müller seinen Bericht über diese Erscheinung mit dem Ausspruche, daß sie nach sei-

1) Diese Ann. Bd. 71, S. 197.

nem Dafürhalten »noch ganz isolirt und völlig unerklärt« dastehe.

Ich kann nun aber eine solche Schwierigkeit in der Sache nicht finden, indem mir die verschiedene Wärmeabgabe des Drahtes in verschiedenen Gasen, in Verbindung mit der Abhängigkeit seines Leitungswiderstandes von seiner Temperatur, und mit der Abhängigkeit der durch den Strom in ihm erzeugten Wärme von seinem Leitungswiderstande, zur Erklärung jener Erscheinungen ganz ausreichend zu seyn scheint. Ich glaube, daß Müller hauptsächlich die letztere Abhängigkeit übersehen hat. Der Schlusssatz in der oben citirten Stelle: »Alles deutet darauf hin etc.« wird nämlich gar nicht bestritten, sondern ist vielmehr eine nothwendige Folge der schnelleren Wärmeentziehung durch das Wasserstoffgas, denn der kältere Draht hat einen geringeren Leitungswiderstand, und dieser wiederum bedingt, da der Strom in beiden Drähten gleich ist, die geringere Wärmeproduction.

Obwohl nun meiner Ansicht nach diese kurze Bemerkung schon hinreicht, um jenen Zweifel an der Zulässigkeit der Poggendorff'schen Erklärung zu heben, so schien mir doch eine speciellere Untersuchung darüber, in wie weit zwischen den von Grove gefundenen Resultaten, und den Gesetzen, welche bisher über jene zur Erklärung angewandten Eigenschaften aufgestellt sind, eine numerische Uebereinstimmung stattfindet, von einigen Nutzen zu seyn, um so mehr, als man dadurch ein Mittel gewinnt, auch umgekehrt auf die Genauigkeit jener Gesetze zu schließen.

Die Wärmemenge  $H$ , welche durch einen galvanischen Strom während der Zeiteinheit in einem Drahte erzeugt wird, läßt sich nach den von Joule darüber aufgestellten Gesetzen, welche, wie ich in meinem vorigen Aufsatze <sup>1)</sup> gezeigt habe, auch theoretisch vollständig begründet sind, durch die Gleichung:

$$(1.) \quad H = A I J^2$$

1) In diesem Bande S. 426.

darstellen, worin  $l$  der Leitungswiderstand des Drahtes,  $J$  die Stromintensität und  $A$  eine Constante ist.

In Bezug auf den Leitungswiderstand der Metalle bei verschiedenen Temperaturen stellt Becquerel, welcher ihn bis zum Siedepunkte des Wassers untersucht hat <sup>1)</sup>, das Gesetz auf, daß die Zunahme desselben der Temperaturzunahme proportional sey. Hiernach würde man, wenn  $t$  die Temperatur, und  $l_0$  den Leitungswiderstand bei  $0^\circ$  bedeutet, schreiben können:

$$(2.) \quad l = l_0(1 + kt),$$

und die Constante  $k$  hat nach Becquerel für *Platin* den Werth:

$$(2_*) \quad k = 0,001861.$$

Lenz, welcher denselben Gegenstand schon früher bis zu bedeutend höheren Temperaturen, nämlich bis  $250^\circ$  C. untersucht hat <sup>2)</sup>, giebt für die Leitungsfähigkeit, welche  $g$  heißen möge, die Formel:

$$(3.) \quad g = g_0(1 - at + bt^2)$$

worin die Constanten  $a$  und  $b$ , (von R. Graden, nach welchen Lenz rechnet, auf C. Grade reducirt), für *Platin* folgende Werthe haben:

$$(3_*) \quad \begin{cases} a = 0,0021969 \\ b = 0,00000298. \end{cases}$$

Leitet man hieraus mittelst der Relation  $\frac{l}{l_0} = \frac{g_0}{g}$  die Werthe von  $l$  ab, so lassen sich diese freilich nicht genau durch die Formel (2.) darstellen, doch sind, wenn man den Werth der Constanten  $k$  den Lenz'schen Versuchen anpaßt, die Abweichungen nicht bedeutend. Setzt man:

$$(2_*) \quad k = 0,0023$$

so erhält man für  $l$  bei  $125^\circ$  und  $250^\circ$  aus (2.) die Werthe:

$$l_0 \cdot 1,288 \text{ und } l_0 \cdot 1,575,$$

1) *Ann. de chim. et de phys.* S. III, T. 17, p. 242 und diese Ann. Bd. 70, S. 243.

2) Diese Ann. Bd. 34, S. 418 und Bd. 45, S. 105.



während man aus (3.) erhält:  $l_0 = 1,295$  und  $l_0 = 1,570$ .

Diese Abweichungen sind viel geringer, als diejenigen, welche zwischen den Beobachtungsergebnissen der beiden Physiker stattfinden, und wir können daher jedenfalls in unserer Rechnung, ohne die Grenzen der noch vorhandenen Unsicherheit zu überschreiten, die Formel ersten Grades für den Leitungswiderstand beibehalten, und es wird weiter unten noch gezeigt werden, daß dieselbe für hohe Temperaturen sogar wahrscheinlicher ist, als die von Lenz für die Leitungsfähigkeit gegebene Formel zweiten Grades. Für die Constante  $k$  wollen wir den aus den Lenz'schen Versuchen abgeleiteten Werth (2<sub>b</sub>) anwenden. Durch diesen Ausdruck von  $l$  geht die Gleichung (1.) über in:

$$(4.) \quad H = A l_0 J^2 (1 + k t).$$

Um nun die Wärmeabgabe des Drahtes an das Calorimeter zu bestimmen, wollen wir der Einfachheit wegen annehmen, die Temperatur des letzteren sey constant und zwar  $0^\circ$  gewesen, wie es der Fall gewesen seyn würde, wenn Grove statt der Wassercalorimeter, Eiscalorimeter angewandt hätte, und wollen ferner die geringen Unterschiede in der specifischen Wärme eines und desselben Körpers bei verschiedenen Temperaturen vernachlässigen, indem wir die Veränderungen der Wärmemenge des Körpers und die dadurch verursachten Temperaturveränderungen einfach einander proportional setzen. Bezeichnen wir dann die während einer Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge mit  $H'$ , so können wir nach Dulong und Petit <sup>1)</sup> schreiben:

$$(5.) \quad H' = m(a' - 1) + n t^2,$$

worin  $a$  und  $b$  zwei Constante sind, welche ein- für allemal die Werthe 1,0077 und 1,233 haben, und  $m$  und  $n$  zwei andere Constante sind, welche gleich näher bestimmt werden sollen.

1) *Recherches sur la mesure des températures et sur les lois de la communication de la chaleur. Journ. de l'éc. polyt. Cah. 18, und Ann. de chim. et de phys. T. 7.*

Das erste Glied auf der rechten Seite bezieht sich auf den Wärmeverlust durch Strahlung, indem  $ma'$  die Ausstrahlung und  $ma''$  oder  $m$  die Einstrahlung darstellt, und die Constante  $m$  ist daher von der Grösse und Gestalt des Körpers und von der Beschaffenheit seiner Oberfläche abhängig. Dulong und Petit stellten ihre Versuche meistens mit einem grossen Quecksilberthermometer an, welches dabei entweder seine natürliche Glasoberfläche behielt, oder mit einem Silberblatte bedeckt wurde. Im letzteren Falle hatte  $m$  für dieses Thermometer den Werth 0,357, und wir wollen annehmen, daß das Ausstrahlungsvermögen von Silber und Platin so nahe gleich sey, daß wir denselben Werth auch für den Fall, daß das Thermometer mit einer Platinhülle versehen gewesen wäre, als richtig voraussetzen können.

Das zweite Glied bezieht sich auf die Wärmeabgabe an das umgebende Gas, und die Constante  $n$  ist nach Dulong und Petit, ausser von der Grösse und Gestalt des Körpers, noch von der Natur und dem Drucke des umgebenden Gases, aber nicht von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig. Für die vier Gase, mit welchen sie experimentirten, gelten unter dem Drucke von 1 Atm. bei ihrem Thermometer folgende Zahlen:

## (II.)

	in Kohlen- säure.	in atmosph. Luft.	in ölbild. Gase.	in Wasser- stoff.
$n$	0,00787	0,00811	0,01088	0,0280 <sup>1)</sup>

- 1) Dulong und Petit geben für den Druck von 1<sup>m</sup> Quecksilber die Zahlen: 0,00887; 0,00919; 0,01227 und 0,0318; dabei haben sie aber ein Versehen gemacht, welches wahrscheinlich dadurch entstanden ist, daß sie für diesen Druck zwischen den vier Zahlen dieselben Verhältnisse angenommen haben, welche sie bei einem Drucke von 0<sup>m</sup>,72 experimentell gefunden haben, während doch nach ihren eigenen Formeln diese Verhältnisse sich mit dem Drucke ändern. Es sind statt jener Zahlen für den Druck von 1<sup>m</sup> die folgenden zu setzen: 0,00907; 0,00919; 0,01249 und 0,0311, und aus diesen ergeben sich für den Druck von 1 Atm. oder 0<sup>m</sup>,76 die in der obigen Tabelle mitgetheilten Zahlen.

Was endlich die Abhängigkeit der Constanten  $m$  und  $n$  von der Gröfse und Gestalt des Körpers anbelangt, so haben Dulong und Petit aus einigen Versuchen geschlossen, dafs die beiden Constanten sich stets proportional ändern, so dafs man sie, um den Ausdruck (5.) auf einen anderen Körper anzuwenden, nur mit einem gemeinsamen Factor zu multipliciren habe. Wenn dieses Gesetz auch wohl nicht als *allgemein* richtig zu betrachten ist, so können wir es doch für unsere Anwendung auf den Platindraht als genau genug annehmen, und können daher für diesen, wenn wir noch den Quotienten  $\frac{n}{m}$  mit  $p$  bezeichnen, schreiben:

$$(6.) \quad H' = B(a' - 1 + p t'),$$

worin die Constante  $B$  unbekannt ist,  $p$  dagegen folgende Werthe hat:

## (III.)

	in Kohlen- säure.	in atmosph. Luft.	in ölbild. Gase.	in Wasser- stoff.
$p$	0,0220	0,0227	0,0305	0,0784

Wenn in Bezug auf die Temperatur des Drahtes ein stationärer Zustand eingetreten ist, wie es bei den Grove'schen Versuchen stattfand, so mufs

$$H - H' = 0$$

seyn, und man erhält daher aus (4.) und (6.):

$$(7.) \quad C \cdot (1 + kt) - a' + 1 - p t' = 0$$

worin noch zur Abkürzung:

$$(7a.) \quad \frac{A \cdot l_0 J^2}{B} = C$$

gesetzt ist.

Aus dieser Gleichung lassen sich zunächst die *Temperaturen*, welche der Draht bei einer bestimmten Stromstärke in den verschiedenen Gasen annimmt, berechnen, wenn man bei unverändertem Werthe der Gröfse  $C$  für  $p$  die verschiedenen in der letzten Tabelle angeführten Werthe

anwendet, und wenn man dann die für  $t$  gefundenen Zahlen in eine der Gleichungen (4.) oder (6.) einsetzt, wobei in der letzteren für  $p$  derselbe Werth angewendet werden muß, welcher zur Bestimmung von  $t$  gedient hat, so erhält man die erzeugten und an die Calorimeter abgegebenen Wärmemengen.

Man sieht nun sogleich, daß, je größer  $p$  ist, desto kleiner  $t$  und demgemäß  $H$  seyn muß, und hierin liegt die von Poggendorff angeführte Uebereinstimmung. Vergleicht man nämlich die Zahlen der Tabellen (I.) und (III.), und setzt in der ersteren für die atmosphärische Luft eine Zahl, welche zwischen den für Sauerstoff und Stickstoff gegebenen liegt, so stehen in beiden Tabellen die drei Gase: atmosphärische Luft, ölbildendes Gas und Wasserstoff in derselben Reihenfolge. Nur die Kohlensäure macht eine Ausnahme, indem sie in der einen Tabelle vor, in der anderen hinter der atmosphärischen Luft steht; indessen weicht ihre Zahl in beiden Fällen so wenig von der der atmosphärischen Luft ab, daß man diese Ausnahme wohl auf Kosten der Ungenauigkeit einer der beiden Zahlenreihen schreiben kann.

Um noch etwas näher auf die Vergleichung eingehen zu können, habe ich für die atmosphärische Luft und den Wasserstoff eine numerische Rechnung der vorher ange deuteten Art ausgeführt. Dabei durfte ich aber nicht bis zu so hohen Temperaturen gehen, wie sie in den Groveschen Versuchen vorkommen, denn die Gleichung (7.) darf natürlich nur innerhalb der Temperaturgränzen angewandt werden, innerhalb deren die Gesetze, auf welche sie basirt ist, zuverlässig sind. Diese Vorsicht scheint mir besonders in Bezug auf die von Dulong und Petit entnommene Gleichung (5.) nothwendig zu seyn, welche, wenn man ihr eine allgemeine Gültigkeit beilegen wollte, in einem ihrer Theile mit einer erheblichen inneren Unwahrscheinlichkeit behaftet seyn würde. Das Glied  $ma'$  nämlich, welches die Ausstrahlung des Körpers darstellt, nimmt bei sehr niedrigen Temperaturen mit sinkender Temperatur so lang-

sam ab, dafs es erst bei  $t = -\infty$  Null wird, während meiner Meinung nach die Annahme einer Temperatur  $-\infty$  überhaupt unzulässig ist. Bei hohen Temperaturen dagegen nimmt es mit steigender Temperatur so außerordentlich schnell zu, dafs darin eine ebenso grofse Unwahrscheinlichkeit liegt. Ich mufste mich daher auf dasjenige Intervall beschränken, welches von den von Dulong und Petit angestellten Versuchen umfaßt wird, nämlich von  $0^\circ$  bis  $300^\circ$ .

Ich habe angenommen, die Stromstärke  $J$  sey so gewählt, dafs der Drath in atmosphärischer Luft gerade die Temperatur

$$(8.) \quad t_1 = 300^\circ$$

annehme, und habe dann die Temperatur  $t_2$ , welche er bei derselben Stromstärke in Wasserstoff annehmen mufs, berechnet. Setzt man zuerst in (7.) für  $t$  den Werth 300, und zugleich für  $p$  den in atmosphärischer Luft geltenden Werth 0,0227, so kann man daraus die von  $J$  abhängige Gröfse  $C$  bestimmen, wofür man die Zahl 20,54 findet. Setzt man dann abermals in (7.) für  $C$  die eben gefundene Zahl, und für  $p$  den in Wasserstoff geltenden Werth 0,0784, so hat man die Gleichung, aus welcher  $t_2$  bestimmt werden mufs, und es ergibt sich daraus:

$$(8.) \quad t_2 = 105^\circ.$$

Bestimmt man nun mittelst (4.) oder (6.) die diesen beiden Temperaturen entsprechenden Wärmemengen, so erhält man:

$$(9.) \quad H_1 : H_2 = 1,69 : 1,24.$$

Wenn hiernach die oben erwähnten Eigenschaften, nämlich die verschiedene Wärmeabgabe in verschiedenen Gasen, die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur und die Abhängigkeit der erzeugten Wärme vom Leitungswiderstande, bei niedrigen Temperaturen ganz solche Erscheinungen zur Folge haben, wie diejenigen, welche Grove bei hohen Temperaturen beobachtet hat, so wird man wohl kein Bedenken tragen, auch die letzteren

aus diesen Eigenschaften zu erklären, und ich wende mich nun zu der umgekehrten Betrachtung, mittelst der Groveschen Resultate zu prüfen, ob die für den Leitungswiderstand und die Wärmeabgabe aufgestellten Formeln (2.), (3.) und (6.) bis zu jenen hohen Temperaturen anwendbar bleiben. Die auf die Wärmeerzeugung bezügliche Gleichung (1.) glaube ich dabei als erwiesen voraussetzen zu dürfen.

Wir wollen zur Vergleichung den Versuch auswählen, bei welchem die größte Verschiedenheit zwischem dem Verhalten der beiden Drähte stattfand, nämlich den, wo der eine Draht sich in Stickstoff und der andere in Wasserstoff befand. Die von den beiden Calorimetern gemessenen Wärmemengen, welche man sowohl auf die erzeugte, als auch auf die abgegebene Wärme beziehen kann, und welche mit  $H_1$  und  $H_2$  bezeichnet werden mögen, hatten bei diesem Versuche nach Tabelle (I.) das Verhältniß:

$$(10.) \quad H_1 : H_2 = 2,26 : 1.$$

Was die dazu gehörigen Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  betrifft, so sagt Grove über den in Sauerstoff befindlichen Draht, er sey in Weißgluth gerathen, und dasselbe muß beim Stickstoffe in noch höherem Grade stattgefunden haben, so daß wir jedenfalls

$$(11.) \quad t_1 > 1000^\circ$$

setzen können; von dem in Wasserstoff befindlichen dagegen sagt Grove, er habe nicht sichtbar geglüht, und wir müssen also

$$(11.) \quad t_2 < 500^\circ$$

annehmen.

Beziehen wir nun zuerst  $H_1$  und  $H_2$  auf die durch (1.) ausgedrückte *erzeugte* Wärme, so erhalten wir:

$$(12.) \quad l_1 : l_2 = 2,26 : 1,$$

und es fragt sich nun ob die Gleichungen (2.) und (3.) mit dieser Proportion im Einklange stehen.

Die Gleichung (2.) in Verbindung mit (2<sub>b</sub>.) giebt:

$$(13.) \quad (1 + 0,0023t_1) : (1 + 0,0023t_2) = 2,26 : 1,$$

und diese Proportion kann neben den vorher über  $t_1$  und  $t_2$  gemachten Angaben sehr wohl bestehen. Nehmen wir für  $t_2$  beispielsweise den Werth  $300^\circ$  an, so folgt für  $t_1$  der gar nicht unwahrscheinliche Werth  $1226^\circ$ .

Anders verhält es sich mit der Gleichung (3.). Nach dieser würde nämlich der Leitungswiderstand nicht mit steigender Temperatur fortwährend zunehmen, sondern würde ein Maximum erreichen, welches beim Platin bei  $369^\circ \text{ C.}$  im Werthe von  $1,68 \cdot l_0$  eintreten würde. Von da an würde er wieder abnehmen, so dafs er sogar bei den Temperaturen über  $1000^\circ$  *kleiner* seyn würde, als bei denen unter  $500^\circ$ . Dieses steht mit der gröfseren Wärmeerzeugung im heifseren Drahte in directem Widerspruche, und man sieht daher, dafs wenn diese von Lenz aufgestellte Gleichung sich auch bis  $250^\circ$  den Versuchen gut anschliesen mag, sie doch für höhere Temperaturen, wenigstens beim Platin, nicht bestehen kann, und ähnlich werden sich in dieser Beziehung auch wohl die anderen Metalle verhalten, welche ohne wesentliche Aenderung ihres Zustandes hohen Temperaturen ausgesetzt werden können. Es scheint mir daher am zweckmäfsigsten zu seyn, für hohe Temperaturen so lange, bis entscheidende Versuche eine Aenderung gebieten, die Formel (2.) beizubehalten.

Beziehen wir zweitens die in (10.) vorkommenden Gröfsen  $H_1$  und  $H_2$  auf die durch (6.) ausgedrückte *abgegebene* Wärme, so erhalten wir, wenn wir mit  $p_1$  und  $p_2$  die in Stickstoff und Wasserstoff geltenden Werthe von  $p$  bezeichnen, von denen der erstere hier wohl mit dem in atmosphärischer Luft geltenden als gleich angenommen werden kann, die Proportion:

$$(14.) \quad (a^1 - 1 + p_1 \cdot t_1) : (a^2 - 1 + p_2 \cdot t_2) = 2,26 : 1.$$

Diese Proportion ist aber mit den in (11.) und (11<sub>a</sub>.) gemachten Angaben über die Werthe von  $t_1$  und  $t_2$  unvereinbar, indem das Verhältnifs auf der linken Seite viel gröfser wird, als das auf der rechten Seite gegebene. Nähern wir die Temperaturen einander so weit wie möglich, indem wir für  $t_1$  die untere Gränze  $1000_0$  und für  $t_2$  die

obere Gränze 500° setzen, so giebt die linke Seite doch noch das Verhältniß 10,6:1. Um das Verhältniß 2,26:1 zu bekommen, müßte man, wenn man für  $t_1$  den Werth 1000° festhält, für  $t_2$ , anstatt eines Werthes unter dem sichtbaren Glühen, den Werth 850° annehmen.

Diese Abweichung entsteht offenbar durch den schon oben von mir als unwahrscheinlich bezeichneten Theil der Formel (6.), welcher die durch Strahlung verlorene Wärme darstellt, nämlich  $B(a'-1)$ , und zeigt, daß derselbe bei hohen Temperaturen zu schnell wächst, und hiermit stimmen auch die Resultate der von Draper<sup>1)</sup> ausgeführten directen Messungen überein. Dieser erhitzte nämlich einen Platinstreifen durch einen galvanischen Strom, wobei er die Temperatur des Streifens mittelst einer besonderen Vorrichtung aus seiner Ausdehnung erkannte, und bestimmte dann den durch Strahlung in einer Thermosäule erregten Strom, welchen er als Maass für die abgegebene Wärmemenge betrachtete. Die zweite Columnne der folgenden Tabelle enthält einige der von ihm gefundenen Zahlen, welche den in der ersten Columnne daneben stehenden Temperaturen entsprechen, und die dritte Columnne enthält die denselben Temperaturen entsprechenden Werthe der Formel

$$(15.) \quad 0,0156 (a' - 1),$$

worin die vor der Klammer stehende Constante so bestimmt ist, daß der erste berechnete Werth mit dem ersten beobachteten übereinstimmt.

(IV.)

Temperatur in C.	Wärme- mengen.	Werthe der Formel (15).
527°	0,87	0,87
718	1,8	3,9
910	3,7	16,8
1102	8,6	72,9
1293	13,5	317,4

Wenn man auch den Zahlen der zweiten Columnne wegen der Schwierigkeit solcher Bestimmungen keine große

1) *Phil. Mag.* V. 30, p. 345 und *Sillim. Journ.* Vol. 4, p. 388.



Genauigkeit beimessen kann, so sind doch ihre Abweichungen von den Zahlen der dritten Columnne zu auffallend, um darin ihre Erklärung zu finden, und man sieht also auch hier, wie wenig der auf die Strahlung bezügliche Theil der von Dulong und Petit aufgestellten Formel zu einer Anwendung über das Intervall von  $0^{\circ}$  bis  $300^{\circ}$  hinaus geeignet ist.

Schließlich will ich noch bemerken, daß jedes andere Mittel, durch welches die Wärmeabgabe des Drahtes geändert wird, im Wesentlichen dieselben Erscheinungen zur Folge haben muß, wie die Anwendung verschiedener Gase. Ein solches Mittel hat schon Grove versucht <sup>1)</sup>, indem er den Draht zwar in atmosphärischer Luft liefs, diese aber verdichtete oder verdünnte, und das von ihm gefundene Resultat, daß der Draht in verdünnter Luft heißer wird, als in verdichteter, stimmt im Allgemeinen mit der Theorie überein, wenn auch eine genaue numerische Vergleichung bei den wenigen Angaben nicht möglich ist. Ein anderes Mittel besteht darin, die Größe der Oberfläche des Drahtes zu ändern. Nimmt man z. B. zwei Drähte von gleichem Stoffe, gleicher Länge und gleichem Querschnitte, welche sich nur dadurch von einander unterscheiden, daß der eine cylindrisch und der andere plattgewalzt ist, so besitzt der letztere eine größere Oberfläche und demgemäß eine schnellere Wärmeabgabe, als der erstere. Zwei solche Drähte werden sich in demselben Gase ganz ähnlich verhalten, wie zwei gleiche Drähte in verschiedenen Gasen, indem der platte Draht weniger erhitzt, und in ihm weniger Wärme erzeugt wird.

1) Diese Ann. Bd. 71, S. 196.

## II. *Ueber die elektromagnetische Wirkung galvanischer Ströme von sehr kurzer Dauer;* *von J. H. Koosen.*

Für die elektrochemische und die galvanometrische Wirkung eines galvanischen Stromes ist bekanntlich das Faraday'sche Gesetz, daß beide dieser Wirkungen einander vollkommen proportional sind und daß die eine durch die andere gemessen werden kann, in jeder Beziehung durch Versuche bestätigt worden, und sowohl für Ströme, welche eine bestimmte Zeit hindurch wirken, als auch für solche, die nur innerhalb sehr kurzer Zeitintervalle thätig sind.

Anders ist es mit dem Gesetze von der Proportionalität der elektromagnetischen Wirkung eines Stromes mit der Intensität (d. h. der chemischen oder galvanometrischen Wirkung) desselben; denn abgesehen davon, daß, wie jetzt genau nachgewiesen ist, dieß Gesetz nur für weiche Eisenstäbe von verhältnißmäßig großem Durchmesser Gültigkeit hat, für dünne Eisencylinder der Magnetismus derselben aber bedeutend hinter dem der Theorie nach zu erwartenden Werthe zurückbleibt, — giebt es eine Reihe von Erscheinungen, welche darthun, daß für Ströme von kurzer Zeitdauer oder für einen Strom, der häufig und in kurzen Intervallen unterbrochen wird, die Relation zwischen der gesammten innerhalb eines bestimmten Zeitraumes stattgefundenen elektrochemischen und elektromagnetischen Wirkung nicht constant, sondern von der Art und Weise, in welcher die Stromunterbrechung bewerkstelligt wird, abhängig ist.

Diese Erscheinungen werden bedingt durch das Auftreten des Extracurrents bei dem jedesmaligen Anfange und Aufhören des Batteriestromes und bevor ich an die Beschreibung der genannten Erscheinungen gehe, ist es nöthig die Theorie dieses Extracurrents zu entwickeln, um

seine Wirkungsweise in mathematischer Form ausdrücken zu können.

Werden die Pole einer galvanischen Batterie, deren elektromotorische Kraft wir mit  $i$  bezeichnen wollen, durch einen Leitungsdraht geschlossen, welcher eine Spirale und einen in derselben befindlichen Cylinder von weichem Eisen enthält, so besteht bekanntlich die Wirkung des bei der Stromschliessung auftretenden, dem Batteriestrome entgegengesetzten gerichteten Extracurrents darin, daß er den ersteren verzögert, ihn erst allmählig seinen größten Werth  $i$  (wenn wir den Gesamtleitungswiderstand der Schliessung und Batterie  $= 1$  setzen) erreichen läßt; das Anwachsen des Stromes, und mithin auch des Magnetismus der Spirale und des Eisens, dauert eine bestimmte endliche Zeit oder die Stromstärke wie der Magnetismus nähern sich überhaupt nur asymptotisch dem größten, der elektromotorischen Kraft  $i$  der Batterie, entsprechenden Werthe.

Jedenfalls kann die Form des Anwachsens der magnetischen Polarität des Eisens und der Spirale durch eine Curve  $ACD$  Fig. 7 Taf. III<sup>1)</sup> dargestellt werden, in welcher die Abscisse  $AB$  die Zeit nach der Stromschliessung, die Ordinate  $BC$  die in dem Zeitpunkte  $t$  stattfindende magnetische Intensität bezeichnet. Der Abstand  $AZ$ , dem sich die Ordinate  $y$  nähern, sey die größte magnetische Intensität, dem der ungeschwächte Batteriestrom  $i$  entspricht; es bleibt nun übrig  $y$  als Function von  $t$  zu entwickeln.

Wenn  $y$  im Zeitpunkte  $t$  die GröÙe des Magnetismus vorstellt, so geht diese im nächsten Zeitpunkte  $t+dt$  in  $y+dy$  über; der innerhalb der Zeit  $dt$  entstandene Magnetismus erregt aber in der Spirale nach dem Grundgesetze der magnetischen Induction die elektromotorische Kraft  $-\alpha \frac{dy}{dt} dt$ , wo  $\alpha$  die von der Anzahl der Windungen der Spirale und ihrer Gestalt abhängige GröÙe für die durch die Einheit des Magnetismus erregte elektromotorische Kraft bezeichnet. Sey ferner  $\mu$  die wesentlich von der Beschaffenheit des Eisencylinders abhängige

1) Schon dem Heft X beigegeben.

Gröfse des Magnetismus, welchen in demselben die Einheit des in der Spirale cirkulirenden Stromes in demselben Augenblicke entwickelt, so wird, im Zeitpunkte  $t+dt$ ,  $-\alpha\mu\frac{dy}{dt}dt$  den secundären durch den magnetischen Zuwachs  $dy$  in der Zeit  $dt$  inducirten Magnetismus vorstellen. Endlich wirkt auch noch die ursprüngliche elektromotorische Kraft der Batterie  $i$ , welche in jedem Augenblicke den Magnetismus  $\mu i$  in dem in der Spirale enthaltenen Eisen hervorzubringen sucht, fort; da aber im Zeitpunkte  $t$  schon der Magnetismus  $y$  darin vorhanden, so kann diese Kraft während der Zeit  $dt$  nur mit dem magnetischen Momente  $(\mu i - y)dt$  wirken; im Ganzen verwandelt sich also der Magnetismus  $y$  in  $y + dy + (\mu i - y)dt - \alpha\mu\frac{dy}{dt}dt$ ; da wir aber von der Voraussetzung ausgingen, dafs die Curve  $ACD$  das wirklich stattfindende Gesetz der Zunahme des Magnetismus darstelle, so kann sich auch  $y$  während der Zeit  $dt$  nur in  $y + dy$  verwandeln; woraus  $(\mu i - y)dt - \alpha\mu\frac{dy}{dt}dt = 0$  folgt; hieraus erhält man durch Integration unter Berücksichtigung, dafs für  $t=0$  auch  $y=0$  ist:

$$A = \alpha\mu \lg \frac{\mu i}{\mu i - y} \quad \text{oder} \quad y = \mu i - \frac{\mu i}{e^{\frac{A}{\alpha\mu}}} \quad (1)$$

die Curve  $ACD$  mufs also in allen Fällen eine logarithmische seyn und der Magnetismus, wie die Stromstärke nähern sich streng genommen ihrem der elektromotorischen Kraft der Batterie entsprechenden Maximum  $i$  und  $\mu i$  nur asymptotisch, ohne dasselbe je zu erreichen. Auf dieselbe Gleichung hätten wir kommen können durch die einfachere Betrachtung, dafs die in jedem Augenblicke im Schliessungsdrahte wirksame elektromotorische Kraft  $= i - \alpha\frac{dy}{dt}$ , nämlich gleich der Kraft der Batterie weniger der in jedem Zeittheilchen  $dt$  hervorgerufenen secundären elektromotorischen Kraft  $\alpha\frac{dy}{dt}$  ist; dann ist der jedesmalige Magnetismus:

$$y = \mu \left[ i - \alpha \frac{dy}{dt} \right];$$

die innerhalb eines bestimmten Zeitraumes stattfindende gesammte magnetische Wirkung wird dargestellt durch den von der Curve  $ACD$  und der Abscissenaxe eingeschlossenen Flächenraum und ist

$$\int_0^t y dt = \mu i t + \mu^2 i a \left[ \frac{1}{e^{\frac{t}{a\mu}}} - 1 \right]$$

und derselbe Ausdruck dividirt durch  $\mu$  giebt die Gröfse für die gesammte chemische Wirkung des Stromes während desselben Zeitraumes von 0 bis  $t$ .

In dem Augenblicke, in welchem der Strom in der Spirale unterbrochen wird, muß das Verschwinden des Magnetismus  $y$  in derselben ebenfalls eine elektromotorische Kraft, obwohl mit entgegengesetzten Vorzeichen als die bei der Stromschliessung entstehende, hervorrufen; diese elektromotorische Kraft muß ebenfalls in jedem Zeitpunkt  $= +\alpha \frac{dy}{dt}$  seyn; allein wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Stromunterbrechung dadurch bewerkstelligt wird, daß die Leitung plötzlich unterbrochen wird, so findet die entstehende elektromotorische Kraft  $+\alpha \frac{dy}{dt}$  keine Leitung vor, sie kann daher auch keinen Unterbrechungsstrom entwickeln und der Magnetismus  $y$  wird plötzlich von  $y$  auf 0 herabsinken. Nehmen wir an, diese Stromunterbrechung geschehe bei  $D$  wenn  $t = AE$ , so wird die gesammte magnetische Wirkung des Stromes während des Zeitraumes 0 bis  $t$  durch die Fläche  $ACDEB$  oder analytisch durch

$$\int_0^t y dt = \mu i t + \mu^2 i a \left[ e^{-\frac{t}{a\mu}} - 1 \right]$$

vorgestellt werden können, während, wenn keine Inductionswirkung stattgefunden, der genannte Werth durch die gesammte Parallelogrammfläche  $AZDE = \mu i t$  ausgedrückt wäre; der Verlust an elektromagnetischer Wirkung, durch die Induction verursacht, ist durch den Flächenraum

$$AZDC = -\mu^2 ia \left[ e^{-\frac{t}{a\mu}} - 1 \right]$$

angedeutet; dieser Verlust ist, wie man aus der Formel sieht, absolut um so geringer, je kürzer die Schließungszeit des Stromes ist, relativ aber, nämlich im Verhältniß zur wirklich während dieser Zeit stattgefundenen magnetischen Gesamtwirkung um so größer, je kürzere Zeit hindurch der Strom geschlossen war; dasselbe findet auch in Bezug auf die chemische und galvanometrische Gesamtwirkung des Stromes statt, für welche ebenfalls alle obigen Ausdrücke gelten, wenn man sie durch  $\mu$  dividirt hat. Es sey nun in die Schließung eine Vorrichtung eingeschaltet um den Strom in bestimmten Zwischenräumen schnell zu unterbrechen und nach ähnlichen Zeiträumen wieder zu schließen, z. B. eine Holzscheibe, deren Rand abwechselnd mit Feldern aus leitenden und nichtleitenden Substanzen belegt ist, von denen die ersteren untereinander und mit Einem Pole der Batterie verbunden sind, der andere Pol aber den Strom zunächst durch die Spirale und dann in die stromunterbrechende Feder, welche auf dem Rande der Holzscheibe aufliegt, leitet. Wird die Scheibe gedreht, so nimmt der Gesamtmagnetismus des Eisens ab, je rascher die Stromunterbrechungen aufeinander folgen, oder je schneller der Commutator gedreht wird, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man die magnetische Intensität des Eisenstabes durch eine vor demselben aufgestellte Boussole mißt, während, wenn keine Inductionswirkung stattfände, die Schnelligkeit der Drehung des Commutators ohne allen Einfluß auf die mittlere magnetische Intensität des Eisenstabes seyn müßte. Bei diesem Versuche geschieht die Unterbrechung des Stromes durch das Abspringen der Feder von der leitenden Fläche des Commutators; es wird also zugleich die Leitung selbst unterbrochen und der Trennungsinductionsstrom kann sich nicht entwickeln. Es läßt sich aber eine zweite Art der Stromunterbrechung ausführen, indem man, kurz ehe die Feder von dem leitenden Theile des Commutators abgeht, eine

zweite Feder, welche direct durch einen kurzen und dicken Draht mit dem Anderen Pole der Batterie in Verbindung steht, über dasselbe leitende Feld des Commutators treten läßt; denn 'geht durch das letztere der Strom direct von dem Einen Pole zum Anderen über und durch die Spirale geht nur, wenn der Widerstand derselben einigermassen bedeutend gegen den der neu entstandenen kurzen Leitung ist, eine sehr schwache Ableitung des Hauptstromes. So wie die zweite Feder das leitende Feld des Commutators berührt, kann auch sogleich die erste Feder dasselbe in der entgegengesetzten Richtung verlassen; der eben gebildete Strom mit geringem Leitungswiderstande, der von Einer Feder direct in die Andere geht, hört sofort auf, aber mittelst der zweiten Feder bleibt, so lange diese noch auf dem leitenden Stücke des Commutators schleift, die Spirale in sich selbst geschlossen, und, obwohl kein Batteriestrom mehr in derselben circuliren kann, ist doch die vollkommene Entwicklung des Trennungsinductionsstromes gestattet. Fig. 9 stellt den von mir angewandten Apparat dar. A ist die Batterie von deren Einem Pole  $\alpha$  die Hauptfeder  $\alpha\alpha$  den Strom durch den Commutator bis  $d$ , von da durch die Spirale C in den andern Pol  $\beta$  leitet. Von  $\beta$  geht aber auch die zweite Feder  $\beta\beta$  an den Commutator. Die Zeichnung stellt den Moment dar, in welchem, wenn die Commutatorscheibe nach der Richtung des Pfeiles gedreht wird, die zweite Feder, kurz ehe die Feder  $\alpha$  das leitende Feld  $a$  des Commutators verläßt, dasselbe Feld berührt, daher in diesem Augenblicke den Strom in der Spirale durch directe Ueberleitung von  $\alpha$  zu  $\beta$  bis auf ein Minimum vermindert; im nächsten Augenblicke, wenn die Feder  $\alpha$  das Feld  $a$  verläßt, hört der Strom, welcher eben noch von Einem Pole zum Anderen direct durch  $\alpha$  und  $\beta$  ging, ganz auf; dagegen entwickelt sich nun in der Spirale C, welche fortan durch  $\beta\beta$  und  $d$  geschlossen bleibt, ohne dafs diese Schließung die Batterie enthält, der Trennungsgegenstrom.

Wenden wir, um die analytische Bestimmung dieses



zweiten Inductionsstromes, d. h. den Magnetismus  $y$  als Function der Zeit  $t'$  zu erhalten, wenn  $t'$  vom Augenblicke der Stromunterbrechung an gerechnet wird, eine ähnliche Schlussfolgerung an wie oben, so ergibt sich

$$y = -\alpha \mu \frac{dy}{dt'},$$

woraus, wenn für  $t'=0$   $y=\mu i$  gesetzt wird, d. h. unter der Voraussetzung, daß im Augenblicke der Stromunterbrechung der Strom schon so lange gedauert habe, daß derselbe, wie auch der Magnetismus  $y$ , seinen größten, der elektromotorischen Kraft  $i$  der Batterie ganz oder nahezu entsprechenden Werth erreicht habe, die Integration

$$(2) \quad y = \mu i \cdot e^{-\frac{t'}{\alpha \mu}}$$

gibt.

Die Curve der Abnahme der magnetischen Intensität (2) hat also ganz dieselbe Natur wie die Curve der magnetischen Zunahme (1), auch im Allgemeinen dieselben constanten Coëfficienten, nur erscheint sie hier um  $180^\circ$  gedreht. Die Fläche  $DEF$ , welche die gesamte elektromagnetische Wirkung der Spirale seit dem Augenblicke der Stromunterbrechung  $t'=0$ , darstellt, ergibt

$$\int_0^t y dt' = \mu^2 i \cdot \alpha \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{t'}{\alpha \mu}} \right]$$

Man sieht hieraus, daß die Fläche  $DEF$  ihrer Gestalt wie ihrer Größe nach dieselbe ist wie die Fläche  $AZDC$ , ferner auch, daß die gesamte elektromagnetische Wirkung vor und nach Unterbrechung des Stromes, nämlich die Fläche  $ACDFEB$  gleich dem Parallelogramme  $ZADE$   $= \mu i t$  ist, also dieselbe als wenn gar keine Inductionswirkung stattgefunden hätte und der Batteriestrom ungeschwächt von 0 bis zur Zeit  $t$  gewirkt hätte. Die oben angegebene Commutatorvorrichtung hat also den Zweck, die Inductionswirkung bei kurze Zeit dauernden Strömen, oder bei einem Strome, der in kurzen aber gleichen Zeitintervallen unterbrochen und geschlossen wird, zu elimini-



ren. Dreht man nämlich die Commutatorscheibe, deren leitende und nicht leitende Felder von gleicher Größe seyn müssen, so bemerkt man zunächst, daß der Unterbrechungsfunkte, den die Feder  $\alpha$  bei jedesmaligem Abspringen von einem leitenden Felde giebt, verschwindet, sobald die Feder  $\beta$  aufgesteckt wird; ferner bemerkt man mittelst der Boussole  $B$  Fig. 9, welche die Stärke des Magnetismus in der Spirale  $C$  mißt, daß dieser Magnetismus ohne die Feder  $\beta$  mehr und mehr abnimmt, wenn die Geschwindigkeit wächst, mit der die Commutatorscheibe gedreht wird, daß aber, sobald die Feder  $\beta$  aufgesteckt wird, die Boussole nahezu auf den Stand zurückgeht, welchen sie haben würde, wenn gar keine Inductionswirkung stattfände, daß also die mittlere magnetische Intensität von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Commutators unabhängig ist. Anders ist es jedoch mit der chemischen Wirkung des Stromes; weil nämlich der Trennungsinductionsstrom unmittelbar durch die Feder  $\beta$  geschlossen ist, geht derselbe nicht durch die Batterie; der Batteriestrom muß dafür mit zunehmender Umdrehungsgeschwindigkeit fortwährend abnehmen, in der Art, wie es durch die Gleichung (1) bestimmt wird. Das erwähnte Gesetz von dem constanten Verhältniß der chemischen und magnetischen Wirkungen eines Stromes verliert durch diese Vorrichtung seine allgemeine Gültigkeit. Sehr auffallend zeigt sich dieser Umstand, wenn man zwei Tangentenboussole in den Apparat einschaltet, die eine zwischen dem Pole  $\alpha$  und der Feder  $\alpha$ , die andere zwischen dem Pole  $\beta$  und der Spirale  $C$ ; jene mißt den Strom, welcher durch die Batterie geht, also seine chemische Wirkung, diese mißt außerdem noch den nur in der Spirale circulirenden Oeffnungsstrom, also die gesammte magnetische Wirkung. Wenn die Feder  $\alpha$  allein aufgesteckt ist, zeigen beide Boussole immer gleiche Ablenkungen, und zwar nehmen die letzteren ab nach dem aus dem Ausdrücke

$\int_0^t y dt$  folgenden Gesetze mit zunehmender Umdrehungsge-

schwindigkeit des Stromunterbrechers; wird aber die Feder  $\beta$  aufgesteckt, so nimmt nur die Ablenkung der Tangentenboussole, welche bei  $\alpha$  eingeschaltet ist, ab wie vorher, die andere zeigt eine nahezu für jede Umdrehungsgeschwindigkeit constante Stromstärke an.

Man darf aus dem Vorstehenden jedoch keineswegs schliessen, dafs der Batteriestrom durch raschere Stromunterbrechung sich auf ein Minimum reduciren lassen, und dennoch immer dieselbe elektromagnetische Wirkung hervorbringen werde; vielmehr fängt auch die letztere an sich allmählig zu vermindern, wenn die Stromunterbrechungen und Stromschliessungen in sehr kurzen Intervallen aufeinander folgen; wenn nämlich die Stromunterbrechung, wie man aus der Curve Fig. 8 ersieht, schon so schnell auf die Stromschliessung folgt, dafs Stromstärke wie Magnetismus von ihren gröfsten Werthen  $i$  und  $\mu i$  noch weit entfernt sind; denn alsdann kann bei der Integration der Gleichung (2) für  $t=0$  nicht mehr  $y=\mu i$ , sondern mufs

$y=\mu i - \mu i \cdot e^{-\frac{t}{\alpha\mu}}$  eingesetzt werden, wodurch die Flächenräume  $AZDC$  und  $DEF$  einander ungleiche Werthe erhalten; sonst würde aus Obigem die widersinnige Folgerung hervorgehen, dafs man mit einem Minimum chemischer Wirkung einen beliebig grofsen magnetischen Effect hervorbringen könne. Damit die oben besprochenen Versuche gut gelingen, müssen die beiden Federn  $\alpha$  und  $\beta$  sehr genau adjustirt seyn, so dafs, so wie die letztere irgend eins der leitenden Felder des Stromunterbrechers berührt, die Feder  $\alpha$  in dem möglichst kurzen Zeitintervalle dasselbe Feld verläfst, damit der von  $\beta$  direct auf  $\alpha$  übergeleitete Batteriestrom keinen wesentlichen Einflufs auf die eingeschalteten Mefsvorrichtungen habe, da dieser Strom wegen seines geringen Leitungswiderstandes sehr stark ist, daher nur möglichst kurze Zeit dauern darf.

Es fragt sich nun, wie man sich die im vorstehenden Falle entstandene Vermehrung der magnetischen Wirkung, welche ein bestimmtes Quantum chemischer Arbeit der Bat-

terie unter gewöhnlichen Umständen zu geben vermag, als mit dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft vereinbar denken könne; allein es ist klar, daß hier nicht die magnetische Wirkung des Trennungsinductionsstromes

$$\int y dt = \mu^2 i \cdot \alpha \left[ 1 - e^{-\frac{p}{\mu^2 \alpha}} \right]$$

aus Nichts entstanden ist, sondern daß diese Wirkung nur ein Aequivalent für die Wärme- und Lichtwirkungen seyn kann, welche bei der gewöhnlichen Art der Stromunterbrechung an der Stelle der Unterbrechung erscheinen, und welche bei der oben erwähnten Vorkehrung immer verschwinden; der Magnetismus des Eisens bildet gewissermaßen ein Reservoir eines Theiles der zu seiner Erregung angewandten chemischen Kraft der Batterie, welche wieder frei wird wenn der Magnetismus verschwindet, entweder als Wärme und Licht an der Stelle der Unterbrechung der Leitung, oder ebenfalls als magnetische Wirkung, wenn die Abnahme des Magnetismus im Eisen allnählig, nicht plötzlich erfolgt, dadurch, daß man den Batteriestrom unterbricht, ohne zugleich die metallische Leitung aufzuheben.

Eine sehr nahe liegende Anwendung dieser Art der Stromunterbrechung läßt sich bei den elektromagnetischen Maschinen machen; diese Maschinen werden in der Entwicklung ihrer ganzen Kraft bekanntlich außerordentlich durch das Auftreten des secundären Stromes gehemmt; ebenso beschwerlich und für die einzelnen Theile der Maschine schädlich ist das häufige Erscheinen des Unterbrechungsfunkens: beide Uebelstände lassen sich durch Anbringung einer zweiten Feder  $\beta$  an dem Commutator der Maschine wenn nicht ganz heben, doch wesentlich vermindern.

Die von mir angewandten elektromagnetischen Maschinen wirken alle nach dem Principe, daß der galvanische Strom durch eine gewisse Anzahl fester und beweglicher Elektromagnete geht, welche sich gerade, so lange der

Strom in ihnen circulirt, in einer für ihre gegenseitige Anziehung sehr günstigen Lage befinden; ist diese Stellung überschritten, so verläßt der Strom diese Elektromagnete und geht unmittelbar in ein ähnliches an derselben Axe der Maschine befindliches System anderer fester und beweglicher Eisenstäbe über u. s. f., bis durch die Rotation sämtlicher Systeme das Erste wieder in die Lage gebracht worden ist, in welcher die kräftige Anziehung der einzelnen Theile durch Elektromagnetisirung erfolgen kann. Die Arbeit des Commutators an einer solchen Maschine besteht also nicht im Allgemeinen in Stromumkehrung, sondern nur in Unterbrechung und Schließung des Stromes innerhalb kurzer Intervalle. Da diese Intervalle, mithin auch die correspondirenden Felder des Commutators, genau gleiche Größe haben, so läßt sich hier die zweite Feder  $\beta$  anbringen, welche der Hauptfeder in immer gleicher Entfernung nachfolgt und dasselbe Feld des Commutators einen Augenblick berührt, ehe noch die Hauptfeder  $\alpha$  dasselbe Feld verlassen hat. Vermöge des hierdurch in allen elektromagnetisirten Theilen bei der Stromunterbrechung hervorgerufenen Trennungsinductionstromes, wird nicht nur der so lästige Unterbrechungsfunke vermieden, sondern auch die Dauer des Magnetismus in jedem einzelnen Systeme aufeinander wirkender Eisenstäbe verlängert, und deren gesammte magnetische Wirkungsgröße bei derselben Stromstärke des Batteriestromes bedeutend vermehrt; die Geschwindigkeit der Maschine nimmt wesentlich zu, so wie man die zweite Feder  $\beta$  aufsteckt.

Fig. 10 stellt einen solchen Commutator von der einfachsten Art vor; die Felder  $a_1, a_2, a_3, a_4$  sind miteinander und mit dem Leitungsdrahte des Einen Systems von Elektromagneten verbunden;  $b_1, b_2, b_3, b_4$  ebenfalls untereinander und mit den Spiralen des anderen Systemes. Ehe die Feder  $\alpha$  von dem Felde  $a_1$  ganz abgeht, muß immer die Feder  $\beta$  dasselbe Feld schon berühren, damit durch diese Feder die Spiralen des zu  $a_1$  gehörenden Systemes in sich geschlossen bleiben und damit dann der Trennungsinduc-

tionsstrom in ihnen sich entwickeln könne; unterdeß leitet die Hauptfeder  $\alpha$  den Batteriestrom durch das Feld  $b_2$  in das andere System von Spiralen. Ist die Feder  $\beta$  nicht aufgesteckt, so muß jedesmal, so oft die Feder  $\alpha$  irgend Eins der Felder des Commutators verläßt, der Unterbrechungsfunke an der Stelle der Unterbrechung erscheinen. Ist der angewandte Strom stark, z. B. der einer Säule von drei Grove'schen Elementen, ist ferner das Gewicht der Kupferspiralen und der in ihnen enthaltenen Eisenstäbe bedeutend, so zeigt sich ein merkwürdiges Phänomen: Es erscheint nämlich nicht bloß an der Stelle der Unterbrechung ein Funke, sondern es springt ein solcher auch im Momente der Unterbrechung zwischen anderen benachbarten Feldern des Commutators, welche mit  $a_1$  in metallischer Berührung stehen, über, z. B. zwischen  $a_3$  und  $b_4$ , oder zwischen  $a_2$  und  $b_3$ , oder auch zwischen beiden; diese außerordentlichen Unterbrechungsfunken sind in der Regel von einem starken Geräusche begleitet und zeigen bei Anwendung starker Ströme oft eine zolllange Flammenhülle, welche aus der Gränzlinie zwischen zwei Commutatorfeldern hervorzusprühen scheint. Bei einem Commutator mit 40 Feldern, wie ich ihn gewöhnlich anwende, einer raschen Rotation der Maschine und einem kräftigen galvanischen Strome, giebt dieß, namentlich im Dunkeln, ein sehr glänzendes Phänomen. Ich glaube diese merkwürdige Erscheinung am besten auf folgende Art erklären zu können: Man denke sich in Fig. 11 in *S* eine Spirale von starkem Kupferdraht mit eingeschlossenem Kern von weichem Eisen, beide zusammen etwa 15 Pfund Gewicht habend; die Enden der Spirale sind mit den Polen  $\alpha$  und  $\beta$  der Batterie *B* verbunden; ferner seyen an den Enden des Spiraldrahtes zwischen der Batterie und der Spirale, etwa bei  $a$  und  $b$  zwei Drähte  $ad$  und  $bd$  befestigt; deren Enden bei  $d$  sehr nahe einander gegenüberstehen, ohne sich jedoch zu berühren; wird nun bei  $\alpha$  der Leitungsdraht plötzlich von der Batterie entfernt, also der Strom unterbrochen, so zeigt sich allerdings der Unterbrechungsfunke bei  $\alpha$ , allein es kann auch

in demselben Momente ein Funke bei  $d$  überspringen. Im Augenblicke der Stromunterbrechung bei  $a$ , d. h. in dem Augenblicke, wo jede metallische Verbindung hier aufhört, entwickelt der in der Spirale  $S$  plötzlich verschwindende Magnetismus eine elektromotorische Kraft von grosser Stärke, da ja der Quotient  $\frac{dy}{dt}$  so bedeutend wird; diese starke elektromotorische Kraft vermag den grossen Widerstand der dünnen Luftschicht zwischen  $ad$  und  $bd$  zu durchbrechen und erzeugt durch Ueberführung metallischer Theile den elektrischen Funken, d. h. einen momentanen Strom. Es ist schon aus den Versuchen, welche Gassiot mit seiner Wasserbatterie anstellte, bekannt, dass bei einer grossen elektromotorischen Kraft der Batterie das Phänomen des Schliessungsfunkens hervorgerufen werden kann, wenn man die Pole der Batterie einander sehr nahe bringt. Der eigentliche wie der an dem Commutator Fig. 10 beobachtete ausserordentliche Unterbrechungsfunke ist daher höchst wahrscheinlich nichts Anderes als ein Schliessungsfunke, dessen Kraftquelle aber nicht in der Batterie, sondern in der Spirale liegt, indem die momentan durch Unterbrechung des Batteriestromes in dieser erregte elektromotorische Kraft im Allgemeinen unvergleichlich stärker als die der gewöhnlichen galvanischen Batterien ist, wie es auch schon die kräftige physiologische Wirkung derselben darthut.

Es fehlt jedoch um diese Erklärungsweise zu rechtfertigen nur, dass sich der Versuch auch wirklich in der einfachen durch das Schema in Fig. 11 angedeuteten Weise darstellen lasse; diess ist mir jedoch nie gelungen, dagegen konnte ich an dem Commutator Fig. 10, selbst mit zwei Grove'schen Elementen und einer Spirale von Kupferdraht mit Eisenkern, beide zusammen von etwa 20 Pfund Gewicht, die Erscheinung unzählige Male hervorrufen; das Arrangement ist hier aber wesentlich dasselbe wie in Fig. 11; die Drahtenden der zu den Feldern  $a$  und  $b$  gehörigen Spiralen sind das eine mit den Feldern  $a$ , das andere mit den Feldern  $b$  verbunden, also durch die dünne Schicht

Schellack, welche beide Felder von einander trennt, isolirt; die andern beiden Drahtenden sind mit einander und mit dem zweiten Pole der Batterie verknüpft. Wenn daher die Feder  $\alpha$  eins der Felder  $a$  verläßt, so verschwindet plötzlich der Magnetismus in der Spirale  $A$ : die hierdurch in dieser entwickelte elektromotorische Kraft kann nur dann eine Leitung finden, wenn sie entweder an der Unterbrechungsstelle selbst oder zwischen irgend welchen der Felder  $a$  und  $b$  überspringt; im ersteren Falle geht sie auf der einen Seite von der Spirale  $A$  aus durch die Batterie, die Feder  $\alpha$ , von  $a_1$  durch  $a_2$  in die Spirale zurück; im zweiten Falle geht die Elektrizität von der Spirale  $A$  durch die Spirale  $B$  (welche in diesem Falle nur als ein Theil der Schließung von  $A$  anzusehen ist) in eins der Felder  $b$  und von hier durch Ueberspringen des Funkens in eins der Felder  $a$  und von  $a_2$  in die Spirale zurück. Die Wahl zwischen diesen beiden Wegen (von denen gewöhnlich nur der erstere und nur bei sehr starken Inductionsvorgängen auch der zweite gemacht wird) scheint wesentlich von der Leichtigkeit abzuhängen, mit der eine Ueberführung metallischer Theile an denjenigen Stellen wo ein Ueberspringen des Punktes stattfinden muß, vor sich geht.

Als allgemeine Regel habe ich bemerkt, daß der außerordentliche Funke nur an solchen Stellen der leitenden Theile des Commutators überspringt, über welche vorher schon die stromunterbrechende Feder viele Male hinweggegangen ist und dort einen Unterbrechungsfunken erzeugt hat; es scheint also wesentlich zum Gelingen des Versuches eine schon etwas aufgelockerte Beschaffenheit derjenigen metallischen Theile, an welchen die Elektrizität übergehen soll, zu gehören, eine Beschaffenheit ähnlich der, wie sie die Kohlenspitzen, zwischen welchen sich am kräftigsten der galvanische Lichtbogen (welcher auch im Grunde nur ein fortdauernder Schließungsfunke ist) erzeugt, darbieten. Dieß scheint auch die Ursache zu seyn, weshalb bei der Anordnung des Versuches nach Fig. 11 der Versuch mir nie gelingen wollte.



Das Verfahren, bei kurze Zeit dauernden galvanischen Strömen, die Stromunterbrechung auf die oben beschriebene Weise zu bewerkstelligen, damit der sich entwickelnde Trennungsinductionsstrom den schwächenden Einfluß des Schließungsinductionsstromes wieder aufhebe, kann noch von großem Nutzen seyn, wo es sich handelt Bewegungen von sehr kurzer Zeitdauer mittelst des galvanischen Chronoskops zu messen. Das gewöhnliche Chronoskop, welches benutzt wird, um kleine Fallzeiten schwerer Körper zu messen, und bei welchem es im Allgemeinen nur auf Zehntelsekunden ankommt, ist für diesen besonderen Zweck zwar hinreichend, nicht aber für feinere Versuche. Bei diesem Instrumente schließt bekanntlich die eintretende Bewegung, deren Dauer gemessen werden soll, einen galvanischen Strom, dieser magnetisirt ein weiches Eisen und letzteres zieht einen Anker an, dessen Verlängerung in die Hemmung eines sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit mittelst Uhrwerk bewegenden Zahnrades eingreift, das letztere auslöst und im Momente des Aufhörens der zu messenden Bewegung wiederum durch Fallen des Ankers die Drehung des Rades hemmt. Die von dem Zahnrade gemachte Drehung dient alsdann zur Messung der Fallzeit, oder vielmehr derjenigen Zeit, während welcher der galvanische Strom geschlossen war. Die nothwendige Unregelmäßigkeit in der Gangzeit des Ankers bei verschiedener Stromstärke und noch mehr die von dem Elektromagneten bei der Stromschließung ausgehende Inductionswirkung verhindern jedoch genaue Messungen mittelst dieses Apparates.

Größerer Genauigkeit ist die Pouillet'sche Methode fähig, bei welcher die Dauer der kurzen Stromschließung durch die bewirkte momentane Ablenkung an einem Galvanometer gemessen wird. Hier ist zwar kein Elektromagnet in der ganzen Schließung enthalten, allein die Inductionswirkungen der Windungen des Galvanometerdrahtes selbst aufeinander können bei der kurzen Dauer der Stromschließung einen Einfluß auf das Resultat der Mes-



sung ausüben, welcher nicht vernachlässigt werden darf. Man kann zwar das Resultat durch Anbringung einer Correction, welche von der Stromstärke abhängig ist, von dem schädlichen Einflusse des Anfangs-Gegenstromes befreien; allein noch besser wäre es, wenn durch Hervorrufung des Trennungs-Gegenstromes die Wirkung des Anfangs-Gegenstromes jedesmal vernichtet werden könnte; dies läßt sich durch Anwendung der oben beschriebenen Vorrichtung bewerkstelligen, indem man dem ganzen Apparate eine solche Einrichtung giebt, daß der Anfang der zu messenden Bewegung eine schon vorher thätige kurze und directe Schließung des Stromes (welche oben durch die Feder  $\beta$  vorgestellt wurde) aufhebt, das Ende der Bewegung diese directe Schließung aber wiederherstellt. Stellen wir uns *C* Fig. 9 als das Galvanometer vor und den Strom vor Beginn der zu messenden Bewegung durch die Feder  $\beta$  geschlossen, so wird allerdings noch ein schwacher abgeleiteter Zweigstrom durch die Drähte  $AC$  und  $dC$  zum Galvanometer gehen; dieser Zweigstrom kann aber durch Einschaltung eines großen Widerstandes so geschwächt werden, daß er für sich keine Ablenkung am Galvanometer hervorzubringen vermag. Wird nun mit dem Beginn der zu messenden Bewegung in der Feder  $\beta$  die Leitung augenblicklich unterbrochen, bei dem Aufhören der Bewegung ebenso augenblicklich wieder geschlossen und zwar durch jene Bewegung selbst, so geht, so lange die Bewegung dauert, der Strom durch das Galvanometer; indem nun mit dem Aufhören der Bewegung der Strom in  $C$  zugleich aufhört, die Enden des Galvanometers dessenungeachtet aber durch die Feder  $\beta$  geschlossen bleiben, so entwickelt sich der Trennungs-Gegenstrom und hebt in der Ablesung des Ausschlages der Nadel den schwächenden Einfluß des Anfangs-Gegenstromes wieder auf; mit dieser Verbesserung scheint die Pouillet'sche Methode zur Messung kleiner Zeitintervalle einer vollkommenen Genauigkeit fähig zu seyn. Es besteht aber diese Methode nicht bloß in der Ablesung der Abweichung der Galvanometernadel,

bewirkt durch die momentane Schließung des Stromes während der Dauer der zu messenden Bewegung; sondern um das absolute Zeitintervall zu bestimmen, welchem im Allgemeinen eine beliebige Ablenkung des Galvanometers unter dem Einfluß einer gegebenen Stromstärke äquivalent ist, ist noch eine zweite Ablesung erforderlich, bei welcher man *dieselbe* Stromstärke wie vorher, aber während eines *bestimmten* beliebig zu wählenden und genau bekannten Zeitintervalles auf dasselbe Galvanometer wirken läßt. Bei dem gewöhnlichen Chronoskope geschieht die absolute Zeitbestimmung durch die Ablesung der Winkelbewegung eines durch ein constant wirkendes Uhrwerk getriebenen Zeigers und diese Bestimmung ist durchaus keiner großen Genauigkeit fähig; bei der Methode von Pouillet wird ebenfalls durch ein Uhrwerk eine Holzscheibe, gegen deren Rand eine metallische, den Strom leitende Feder schleift, mit einer constanten bekannten Geschwindigkeit gedreht; zugleich ist auf dem Rande der Scheibe ein schmaler Metallstreifen eingelegt, und dieser Streifen in der Art mit dem anderen Pole der Batterie verbunden, daß der durch das Galvanometer gehende Strom nur so lange geschlossen bleibt, als die leitende Feder auf dem metallischen Streifen der Scheibe schleift; hieraus bestimmt sich dann das absolute Zeitintervall, welches der beobachteten Ablesung am Galvanometer entspricht. Diese Bestimmungsweise ist bei einer mäßigen Winkelgeschwindigkeit der Scheibe vollkommen hinreichend, allein bei einer größeren Umdrehungsgeschwindigkeit derselben kann die schleifende Feder während der kurzen Zeit, während welcher sie über den metallischen Theil der Scheibe geht, nicht immer in vollkommener Berührung mit allen Theilen desselben seyn, und es dürfte das Resultat, nämlich die absolute Zeitdauer der Stromschließung, auf diese Weise höchstens noch in den Hunderttheilen von Sekunden Zutrauen verdienen.

Es läßt sich aber eine Beobachtungsweise herstellen, welche nicht nur von den genannten Unregelmäßigkeiten frei ist, und namentlich auch von der Einwirkung des An-

fangs-Gegenstromes, sondern die auch erlaubt die Genauigkeit der Bestimmung der einer gewissen Galvanometerablenkung entsprechenden absoluten Schließungsdauer eines galvanischen Stromes bis auf das Aeußerste zu treiben und so die kleinsten Zeitintervalle, welche in der Natur vorkommen, mit Schärfe zu messen. Diese Methode besteht darin, daß nicht die Ablenkung welche ein bestimmter Strom der  $\frac{1}{n}$ tel Sekunde lang durch das Galvanometer geht, darin hervorbringt, bestimmt wird, sondern diejenige welche derselbe Strom um  $\frac{1}{n}$  vermindert bewirkt, wenn derselbe während Einer Sekunde geschlossen bleibt; denn es ist klar, daß beide Ablenkungen dieselben seyn müssen; ferner ist bekannt, daß man vermöge der Ohm'schen Gesetze für Zweigströme von einem gegebenen Strome einen andern beliebig aliquoten Theil desselben abzweigen und aus den Dimensionen der Drähte die Relation des Zweigstromes zum Hauptstrome mit großer Zuverlässigkeit berechnen kann; die hier zu erreichende Genauigkeit ist größer als sie irgend eine Beobachtungsweise, in welcher der Strom wirklich die zu bestimmende kurze Zeitdauer hindurch geschlossen wird, zu liefern vermag.

Ich habe bei meinen Versuchen folgenden Apparat als den passendsten für die Bestimmung kleiner Zeitintervalle gefunden: *CD* Fig. 12 ist ein Pendel welches genau Sekunden schlägt und daher dazu dient, einen galvanischen Strom genau und auf directe Weise Eine Sekunde lang zu schließen und Eine Sekunde lang zu unterbrechen. Die Schneide *C* des Pendels ruht auf einer isolirten Messingplatte *ab*; nahe dem Drehungspunkte des Pendels bei *d* ist an der eisernen Pendelstange ein Kupferdraht von 1 Linie Dicke und 6—8 Zoll Länge rechtwinklich festgeschraubt; dieser Kupferdraht ist in der Schwingungsebene fortlaufend rechtwinklig gebogen, so daß sein Ende *f*, wenn das Pendel in Bewegung gesetzt wird, in verticaler Linie auf und ab schwingt. *G* ist ein isolirtes Metallgefäß, bis nahe an den Rand mit Quecksilber gefüllt, dessen Oberfläche rein und

frei von Oxyd seyn muß. Ehe man die Versuche beginnt, muß das Gefäß *G*, welches höher und niedriger geschraubt werden kann, so gestellt seyn, daß bei vollkommener Ruhe des Pendels die etwas abgestumpfte Spitze *f* des Kupferdrahtes genau die Oberfläche des Quecksilbers in der Mitte der Schale *G* berührt, ohne jedoch in dasselbe einzutauchen; diese Einstellung kann durch Beobachtung des Spiegelbildes der Drahtspitze sehr scharf bewerkstelligt werden. Wird nun die Leitung eines galvanischen Stromes, dessen Schließungsdauer man messen will, unterbrochen, das eine Ende, welches zur Batterie geht, an die Messingunterlage *ab* der Schneide festgeklemt, das andere Drahtende, welches zum Galvanometer geht, an das Quecksilbergefäß *G*, und setzt man nun das Pendel in Bewegung, so wird, so oft die Pendelstange durch die Verticale geht, der Strom entweder geöffnet oder geschlossen, so daß die Schließungs- und die Unterbrechungsintervalle immer genau die Dauer Einer Sekunde haben. Diese letzteren Intervalle sind auch durchaus unabhängig von der Amplitude der Schwingungen und ich habe an zahlreichen Beobachtungen, so lange die elektromotorische Kraft der Batterie constant blieb, immer denselben Ausschlag der Galvanometernadel bemerkt, die Amplitude mochte von  $1^{\circ}$  bis  $10^{\circ}$  variiren. Auch kann ein geringer Fehler in der Adjustirung der Quecksilberoberfläche oder eine Erschütterung derselben nur von wenig Einfluß auf die Dauer der Stromschließung seyn, da bei dieser Vorrichtung die Schließung und Unterbrechung immer in dem Momente erfolgen muß, in welchem das Pendel seine größte Geschwindigkeit hat. Indem man nun an irgend einem Punkte der Leitung mit der Hand die Schließung und Unterbrechung derselben in den geeigneten Phasen der Pendelschwingung bewerkstelligt, erhält man an dem Galvanometer genau den Ausschlag welcher Einer Zeitsekunde Stromschließung für die gegebene Stromstärke entspricht. Es war aber nicht darum zu thun die Ablenkung zu erfahren, welche ein gegebener Strom während Einer Sekunde an dem Galvanometer hervor

vorbringt, sondern vielmehr um diejenige, welche ein um  $n$  mal verminderter Zweigstrom des Hauptstromes bei derselben Zeit bewirkt, oder, was dasselbe ausdrückt, um die Ablenkung, verursacht durch den Hauptstrom während  $\frac{1}{n}$  Zeitsekunde.

Die Abschätzung des Zweigstromes geschah auf folgende Weise: Ein Theil der Leitung des Hauptstromes bestand in einem Stücke Kupferdraht von mehreren Fussen Länge von demselben Durchmesser und überhaupt von derselben Drahtrolle genommen, als zur Anfertigung des Multipliers gebraucht wurde. Von diesem Drahtstücke wurde nun der Zweigstrom abgeleitet, indem dasselbe gerade ausgespannt und zwei Schraubenklemmen auf dem Drahte verschiebbar aufgesteckt wurden, deren gegenseitige Entfernung beliebig vergrößert und verkleinert und mit Genauigkeit ausgemessen werden konnte; jede dieser Drahtklemmen enthielt zugleich Ein Ende des Galvanometerdrahtes, durch welchen also der Zweigstrom gehen mußte. Der Draht des Galvanometers, welches ich für diese und ähnliche Versuche besonders hatte anfertigen lassen, war vor der Umwindung ausgemessen worden und hatte eine Länge von 528 Fufs; da dieser Draht und derjenige, von welchem der Zweigstrom abgeleitet wurde, denselben Durchmesser hatten, so war das Verhältniß des Zweigstromes zum Hauptstrom sofort bestimmt, wenn der Abstand der Drahtklemmen auf dem Hauptdrahte gemessen und durch 528 in Fussen dividirt wurde; zugleich gab dieser Quotient die Zeitgröße in Sekunden, welche erforderlich gewesen wäre, damit der Hauptstrom, wenn er durch dasselbe Galvanometer ginge, in dieser Zeit dieselbe Ablenkung bewirkte, welche der Zweigstrom in 1" hervorrief. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, daß der Hauptstrom in beiden Beobachtungen, sowohl in der ersten, welche die Ablenkung, durch eine zu messende Bewegung hervorgerufen, bestimmt, als in der zweiten, welche diese Ablenkung auf ein bestimmtes absolutes Zeitmaafs mittelst

des intermittirenden Sekundenpendels zurückführt, genau derselbe seiner Intensität nach seyn muß, daß daher nicht nur in beiden aufeinander folgenden Beobachtungen die elektromotorische Kraft der Batterie dieselbe geblieben seyn muß, sondern daß auch der Widerstand der gesammten Leitung sich gleich bleiben muß. Dieser Widerstand besteht in beiden Fällen aus dem der Batterie, welche dieselbe bleibt und außerdem wesentlich aus dem Widerstande des Galvanometerdrahtes, gegen welchen derjenige der stromunterbrechenden Vorrichtungen in allen Fällen vernachlässigt werden kann. Dasselbe Galvanometer aber, welches bei der ersten Beobachtung in den Hauptstrom eingeschaltet war, muß nothwendig bei der zweiten Beobachtung in den Zweigstrom eingeschaltet seyn, weil ja sonst, wäre hierzu ein anderes Galvanometer angewandt worden, die Ablenkungen in beiden Fällen nicht aufeinander reducirbar wären; um daher in der zweiten Beobachtung für den Hauptstrom den Leitungswiderstand ebenso groß, wie bei der ersten zu machen, muß hier ein Draht eingeschaltet werden, welcher von derselben Länge und demselben Durchmesser und überhaupt von derselben Drahtsorte genommen ist als der Draht des Galvanometers.

Es folgen hier einige Beobachtungen von Zweigströmen, welche gemacht wurden, hauptsächlich um die Gleichheit der mittelst des intermittirenden Pendels bewirkten Dauer der Stromschliessungen zu prüfen. Bei jedem Versuche wurde mittelst des Pendels der Strom eines sehr schwach geladenen Grove'schen Elementes durch den Draht, von welchem die Ableitung des Zweigstromes gemacht wurde, durch die Pendelvorrichtung und außerdem noch, um den Strom überhaupt zu schwächen und eine etwa vorhandene Ungleichheit in den Widerständen bei den verschiedenen Versuchen zu eliminiren, durch einen 1000' langen Draht von  $\frac{1}{4}$  Millimeter Durchmesser, genau eine Sekunde lang geschlossen. Nach jeder Beobachtung liefs ich das astatische Nadelsystem völlig zur Ruhe gelangen, welches immer nahezu in der Richtung von Osten nach Westen stattfand.

	Abstand der Drahtklemmen von einander in Zollen. <i>a.</i>	Ausschlag des Gal- vanome- ters.	Verhältniß des Zweigstromes zum Hauptstrome.	
			<i>a</i>	Berechnet aus der Ablenkung des Galvanometers.
			6336	
I.	39"	72°	0,006155	
II.	26"	45°	0,00413	0,00385
III.	12"	22°	0,00189	0,00188
IV.	4 $\frac{1}{4}$ "	7 $\frac{1}{2}$ °	0,00067	0,00064

Die vorstehenden Beobachtungen zeigen, daß die gegebene Methode einer großen Genauigkeit fähig ist, welche nur aus der durch das intermittirende Pendel bewirkten vollkommen gleichen Dauer der Stromschliessungen hervorgehen kann; zugleich zeigen sie, daß die momentanen Kräfte, welche in der Gleichgewichtslage des astatischen Nadelsystems auf dasselbe wirken und es abzulenken streben, den durch sie hervorgebrachten Ablenkungen *direct proportional* sind (weil hier die Nadeln nicht mehr den Erdmagnetismus, sondern, wie bei der Drehwaage, nur die Torsionskraft des Fadens zu überwinden haben), während bei einem Galvanometer mit einfacher Magnetnadel oder bei einem Magnetometer bekanntlich die ablenkenden Kräfte den Sinus der halben Ausschlagswinkel *aequivalent* sind.

Die Anwendung für besondere Fälle in der Bestimmung kurzer Zeitintervalle folgt aus dem Obigen von selbst. Gesetzt, man habe durch die erste Beobachtung, in welcher der galvanische Strom durch die rasche Bewegung deren Dauer man messen will, z. B. durch die Bewegung eines Projectils von der Mündung des Geschützes bis zu einem in einer gewissen Entfernung vor demselben ausgespannten Metallfaden, für die Dauer dieser Bewegung geschlossen wird, einen Ausschlag von 15° erhalten, und diese Beobachtung sey kurz nach den obigen Versuchen gemacht worden, so daß die elektromotorische Kraft der Batterie dieselbe geblieben, so ergibt sich aus I. 0,00128", aus II. 0,00137", aus III. 0,00129", aus IV. 0,00134" als die gesuchte Dauer jener Bewegung in Sekunden.

Unter allen Bewegungen in der Natur giebt es keine,



welche in Bezug auf absolute Geschwindigkeit und auf die kurze Dauer, während welcher sie sich durch endliche Raumgrößen fortpflanzt, mit der Bewegung des galvanischen Stromes selber in Kupferdrähten vergleichen läßt. Wenn daher irgend eine, so möchte die vorstehend ausinandergesetzte Beobachtungsmethode geeignet seyn, dem wirklichen absoluten Werth der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität, über welchen wir schon viele aber einander gänzlich widersprechende Data besitzen, auf den Grund zu kommen. Ich habe zu diesem Zwecke einen sehr einfachen Apparat construirt, bin aber an der Ausführung des Versuches verhindert worden, weil mit Hülfe dieses Apparates die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit nur mit einer vierfachen telegraphischen Leitung von einigen Meilen Länge möglich seyn kann, die hiesigen Telegraphenlinien aber nur eine einzige Drahtleitung haben, mit Ausnahme der böhmischen Linie, welche seit einiger Zeit eine doppelte Leitung besitzt.

Da aber vielleicht anderen Experimentatoren eine vierfache Telegraphenleitung zu Gebote steht, so will ich die von mir vorzuschlagende Beobachtungsmethode mit wenigen Worten andeuten, um dieselben anzuregen, diese für die praktische Landesvermessung wie für die Theorie des Galvanismus so lehrreiche Aufgabe, auf eine sichere und nicht mehr anzufechtende Weise zu lösen.

Es seyen  $AB$  und  $A'B'$  die zwei Drähte eines Differential-Galvanometers, deren Enden also mit  $A, A'$  und  $B, B'$  zu bezeichnen sind. Beide Drähte sind *zusammen* auf den Rahmen des Multiplicators aufgewunden, so daß in allen Windungen beide Drähte immer dicht neben einander laufen; das von mir zu den vorigen Versuchen benutzte Instrument war ein solches, aus zwei von einander isolirten Drähten, beide von gleicher Länge, bestehend, welche aber zu den obigen Beobachtungen so mit einander verknüpft waren, daß der Strom durch beide Drähte successive und in derselben Richtung ging; jeder einzelne Draht geht in 400 Windungen um das Nadelsystem. Werden nun die



Drahtenden so miteinander verknüpft, daß der Strom noch successive durch beide Drähte geht, aber durch den Draht  $A'B'$  in entgegengesetzter Richtung als durch  $AB$ , so nämlich, daß die Drahtenden  $B$  und  $B'$  mit einander, die Enden  $A$  und  $A'$  aber mit den Polen der Batterie verbunden sind. Wird nun der Strom einer kräftigen Säule durch das Galvanometer geleitet, so darf keine Ablenkung erfolgen, wenn beide Drähte in einer gleichen Anzahl von Windungen um das Nadelsystem gehen und wenn beide Reihen von Windungen vollkommen gleiche Lagen zu den Magnetnadeln haben; die letztere Bedingung ist sehr schwer zu erreichen; selbst bei meinem Instrumente, an welchem beide Drähte von Anfang an parallel mit einander in allen Windungen um den Rahmen gewunden waren, gab der Strom einer kräftigen Säule, aus einigen Grove'schen Elementen bestehend, eine bleibende Ablenkung von 10 bis 15°. Diesem Uebelstande zu begegnen, fügte ich eine Hülfswindung hinzu, durch welche der betreffende Strom gleichfalls gehen mußte und konnte nun mit einiger Uebung durch Aenderung der Lage dieser Hülfswindung zu dem Nadelsystem bald dahin gelangen, daß die Magnetnadeln selbst bei einem kräftigen Strom von mehreren Elementen auf dem Nullpunkte der Theilung in vollkommener Ruhe und in einer stabilen Gleichgewichtslage blieben; (denn es kann auch vorkommen, daß die Nadeln in gewissen Stellungen zu dem Rahmen der Windungen unter Einwirkung des Stromes in Ruhe bleiben, ohne daß ihre Gleichgewichtslage eine stabile ist). Hat man diese Bedingungen für einen starken Strom erfüllt, so bleiben die Nadeln natürlich auch für jeden schwächeren Strom auf dem Nullpunkte der Theilung stehen.

Es seyen nun  $aa'$ ,  $bb'$ ,  $cc'$ ,  $dd'$ , vier von einander isolirte Drähte einer einige Meilen langen vierfachen Telegraphenleitung, von denen sich die Drahtenden  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  auf der Beobachtungsstation, die Enden  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ,  $d'$  auf der anderen Station befinden; auf der letzteren verbinde man die Enden  $a'$  und  $b'$ , ebenso  $c'$  mit  $d'$ ; ferner ver-

knüpfe man auf der Beobachtungsstation die Enden der Telegraphendrähte *a* und *b* mit den Enden der Galvanometerdrähte *B* und *B'*, ferner das Ende *A* mit *c*, das Drahtende *d* des Telegraphendrahtes mit dem Einen Pole einer kräftigen Batterie, endlich das letzte Ende *A'* des Galvanometerdrahtes mit dem anderen Pole derselben. Es versteht sich nun von selbst, daß auch unter diesen Umständen die Nadeln, so lange der Strom geschlossen ist, in Ruhe bleiben müssen, da derselbe durch die Windungen des Drahtes *AB* in entgegengesetzter Richtung als durch *A'B'* geht. Wird aber zwischen dem Einen Pole der Batterie und dem mit diesem direct verbundenen Drahtende des Multiplicators *A'* der Strom unterbrochen oder geschlossen, so geht die von dieser Stelle ausgehende galvanometrische Wirkung nothwendig zuerst durch den Galvanometerdraht *AA'*; in den zweiten Galvanometerdraht *BB'* kann sie aber erst gelangen, nach welcher Richtung von der Schließungsstelle aus sie sich auch verbreiten möge, nachdem sie auf der Einen oder auf der Anderen Seite einen Draht von der Länge der doppelten Entfernung der beiden Telegraphenstationen voneinander durchlaufen hat. Es wird daher bei dem Schließen der Ketten und namentlich auch bei dem Oeffnen derselben ein Ausschlag des Galvanometers erfolgen (und zwar im letzteren Falle in entgegengesetzter Richtung als bei der Stromschließung). Diese momentane Ablenkung der Nadeln ist aequivalent der halben Wirkung, welche der Strom auf dieselben ausüben würde, wenn die beiden Galvanometerdrähte so miteinander verbunden wären, daß beide successive und in derselben Richtung vom Strome durchlaufen würden, wenn dieser nur während des Zeitintervalles geschlossen wäre, welches die galvanische Wirkung gebraucht, um eine Drahtlänge zu durchlaufen, gleich der doppelten Entfernung der beiden Telegraphenstationen; oder mit andern Worten: Die beobachtete Ablenkung mißt die Zeit, während welcher der Strom die einfache Entfernung zwischen den Stationen zurücklegt.

Die Reduction der gedachten Ablenkung auf absolutes Zeitmaafs geschieht dann durch eine zweite Beobachtung mittelst des intermittirenden Sekundenpendels nach der oben beschriebenen Methode, unter der Bedingung, dafs die Batterie unverändert bleibt, dafs ebenso dieselben Telegraphendrähte in der Leitung eingeschlossen bleiben, nur mit der Abänderung, dafs anstatt des Galvanometers ein Draht von derselben Stärke und derselben Länge als die Gesamtlänge der Galvanometerdrähte beträgt, eingeschaltet wird. *Dasselbe* Galvanometer mufs dann, nachdem seine beiden Drähte wieder in der Weise eines einfachen Multipliers verknüpft worden sind, zur Messung des vom Hauptstromes abgeleiteten Zweigstromes verwandt werden.

Ich glaube, dafs in dem vorstehenden Verfahren zur Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Electricität in Metalldrähten (unabhängig von Erdleitung) alle Fehlerquellen vermieden sind, welche die früher in dieser Beziehung angestellten Versuche so unsicher und einander widersprechend machten, namentlich die Amerikanischen Telegraphenbeobachtungen. Der Einflufs der secundären Wirkung der gegenseitigen Induction in den Windungen der Galvanometerdrähte ist aufgehoben, weil die Induction in beiden Drähten die entgegengesetzte Richtung hat, und namentlich, weil ja durch den Ausschlag der Nadeln eigentlich nur das Zeitintervall zwischen den Phasen gleicher Intensität des Stromes (wenn, wie man gewöhnlich annimmt, dieser in einem bestimmten Punkte der Leitung seine ganze Stärke nicht plötzlich sondern allmählig erreicht) in ihn zwei einander correspondirenden und in Bezug auf die Fortpflanzung der elektrischen Wirkung immer gleich weit (nämlich um die doppelte Entfernung der Stationen) von einander abstehenden Windungen der beiden Drähte gemessen wird.

Ferner ist hier die bei langen Telegraphenleitungen so nachtheilige Vertheilung des Stromes durch Nebenleitungen, vermöge deren dieser an verschiedenen Stellen des Drahtes ungleiche Stärke hat, vermieden, indem ja, welche

ableitende Einflüsse auch in den Telegraphendrähten und an der anderen Station vorwalten mögen, der zweite Draht immer wieder den Strom in derselben Stärke und ungeheilt wie der erste Draht in sich fortleiten muß.

Endlich ist es vermöge dieser Methode verstatet, kurze Telegraphenlinien zu diesem Experimente zu verwenden, da man, was an der Länge der Drähte abgeht, alsdann, um eine hinreichende grose Ablenkung zu erhalten, durch Verstärkung der Batterie ersetzen kann.

Eine vierfache Leitung ist aber nothwendig, weil die galvanische Wirkung sich, wofür die meisten Beobachtungen und auch theoretische Gründe sprechen, vom Schließungs- und Unterbrechungspunkte aus nach beiden Richtungen in der Leitung und wahrscheinlich mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzt; die Zuhülfenahme einer Erdleitung, wo keine vierfache Drahtleitung vorhanden, würde in den Resultaten nur Confusion erregen, da wir gar nicht wissen, an welche Bedingungen die Fortleitung durch den Erdboden gebunden ist, und man erst daran denken darf, Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit durch die Erde und andere Medien anzustellen, wenn diejenige für Metalldrähte genau und unumstößlich festgestellt ist.

Da man neuerdings in England und in Amerika mehrere vierfache Telegraphenlinien errichtet hat, so dürfte die Ausführung des vorgeschlagenen Versuches keine grose Schwierigkeiten haben.

Dresden im October 1852.

---

III. *Bemerkungen zu dem Ergebnisse aus den  
Hohenpeifsenberger Beobachtungen;  
von Dr. Buijs-Ballot.*

---

Mit vielem Vergnügen nahm ich das 1<sup>ste</sup> Stück des 87<sup>ten</sup> Bandes dieser Annalen in die Hände, besonders, weil sich darin (S. 129 ff.) ein Aufsatz vorfindet: Ueber den Einfluß der Rotation der Sonne um ihre Axe auf die atmosphärische Temperatur. Die Weise, die Dr. Lamont befolgt, jedesmal hundert Perioden zusammen zu nehmen, um diese nachher nach Umständen wieder zu einander zu rechnen, gefiel mir außerordentlich; ich möchte sie Jedem empfehlen, der sich in Zukunft dieser Untersuchung widmen wird. Wenn man untersuchen muß, ob die Periode vielleicht wenige Tausendtel eines Tages länger oder kürzer sey, als ich sie bisher annahm, so kann man das mit Hülfe dieser Summen von hundert Perioden sehr leicht bewirken. Es ist das erste Mal, daß von einem Anderen die Untersuchung geführt worden ist, und wenn gleich München und der Hohenpeifsenberg nicht so sehr weit von Haarlem und Danzig liegen, als daß man nicht eher Beobachtungen aus Amerika wünschenswerth halten möchte, insbesondere im tropischen Erdgürtel, so ist doch die Untersuchung nicht vergeblich gewesen; sie hat ein neues Licht auf den Fragepunkt geworfen, und die vom verehrten Hrn. Verfasser übernommene Mühe ist mit vielem Dank anzuerkennen.

Da aber nicht einmal die nämliche Person über eine nämliche Sache immer ganz gleich denkt und spricht, so hat man sich noch weniger zu wundern, daß zwei Personen den nämlichen Fragepunkt nicht ganz gleich auffassen, und es wird vielleicht Jemandem angenehm seyn, wenn er auch meine Ansicht über die Behandlung der Frage neben der von Hrn. Lamont gegebenen vernimmt. Es sey mir erlaubt, eine von der seinigen (a. a. O. S. 130 u. 137)

etwas verschiedene Meinung vorzutragen, weil ich andere Mittheilungen, welche nicht ganz ohne Werth scheinen, daran anknüpfen kann.

In einem Privatschreiben an Hrn. Lamont, worin ich ihn auf die nun verbesserten Fehler aufmerksam machte, entwickelte ich zugleich diese Bemerkungen in einigen Zügen; denn da ich nicht den Schein haben wollte, mich als Gegner ihm gegenüber stellen zu wollen, hätte ich lieber gesehen, er selbst hätte seine Bemerkungen mit seiner Antwort in die Annalen eingesandt. Aus der nämlichen Ursache erwiederte ich auch bisher dem genialen Prof. Doppler in Prag nicht öffentlich, obgleich es mir leicht gewesen wäre zu zeigen, daß er wohl *eine* Meinung aber nicht *meine* Meinung und Argumente glücklich bekämpft habe, was Jedem einleuchten wird, der seinen und meinen Aufsatz vergleicht. Aber damals und in diesem Brief scheint es, habe ich meine Meinung nicht so deutlich auseinander gesetzt, daß ich Ueberzeugung eingeflößt. So will ich es denn nun noch einmal versuchen, ein wenig ausführlicher, und wie ich hoffe, besser.

Erstens also theile ich meine Argumente mit, warum ich immer darauf bestehe, man möge doch direct aus den Beobachtungen die arithmetischen Mittelwerthe für jeden Tag des Jahres geben (vergl. S. 130). Zweitens versuche ich zu erweisen, daß obgleich die Temperatur an den verschiedenen Punkten des europäischen Continents im Mittel einen parallelen Gang befolgt, doch einige Gründe vorhanden sind, warum der Einfluß der Rotation der Sonne am Hohenpeissenberg weniger stark hervortritt als in Danzig, und in Danzig weniger als in Haarlem, wie es Hr. Dr. Lamont gefunden hat.

I. Der mittlere Gang der Temperatur hängt beinahe einzig von der Sonne ab, und so wie bei der Sonne ein regelmäßiger Uebergang von einem Tag zum anderen vorkommt, so müßte sich auch bei der mittleren Temperatur derselbe Fall darstellen, wenn nicht die Erde eine Atmosphäre hätte. Nun entstehen aber dadurch Abweichungen,

dafs die Einwirkungen der Winde nicht eliminirt sind. Die Störungen von diesen sind am kleinsten nahe am Aequator, aber in unseren Breiten sehr grofs. Nicht nur, dafs nun die Temperatur nicht mehr regelmäfsig wächst von Januar bis Ende Juli, wie es sonst der Fall seyn würde, und aus der Bewegung der Sonne folgen müfste, sondern sie kann selbst bisweilen sinken, wie in den ersten Tagen des Februar von Erman, und in den mittleren Tagen des Mai von Crahay bemerkt worden ist. Schon früher habe ich mich darüber ausgesprochen; ich zeigte, dafs mehrere über gröfsere Strecken ausgedehnte Beobachtungen dazu nöthig wären, dafs man insbesondere sehr auf seiner Hut seyn müfste, um nicht kosmischen Einflüssen anzudichten, was vielleicht nur von localen abhängt; aber zugleich machte ich darauf aufmerksam, dafs nur durch die Angabe der mittleren Temperaturen eines jeden Jahres, so wie sie aus den Beobachtungen hervorgehen, die Sache ihre Erledigung erhalten könnte <sup>1)</sup>.

Neuerlich hat Hr. Dr. Wilhelmy <sup>2)</sup> ganz in Uebereinstimmung mit den in meinem *Grundrisse einer Physiologie der unbelebten Natur* <sup>3)</sup> niedergelegten Principien, auf den Wärmeverlust hingewiesen, welcher im Frühlinge durch das Belauben der Pflanzen verursacht wird. Wir gestehen, dafs dieser Einfluss vorhanden seyn mufs, aber derselbe wird nicht gleichmäfsig auf der Erde verbreitet seyn. Waldige und sandige Gegenden werden hierin einen Gegensatz bilden, die südlicheren werden diesen Einfluss eher als die nördlichen erfahren. Darüber läfst sich (sey nun die Ursache der Mai-Erniedrigung eine wahre oder eingebildete, die angeführte oder eine andere) aus modificirten Temperaturen nichts sagen, viel weniger aus denen, welche nach den verhafsten, alle Störungen verheimlichenden periodischen Formeln berechnet sind. Das arithmetische Mittel und, im Allgemeinen, die Methode der kleinsten Qua-

1) *Changements périodiques des Temperature* p. 27 — 31.

2) *Versuche einer physikal. Begründung der Physiologie*, Heidelberg 1851.

3) Bei Kemink und Sohn 1849.



drate, darf man nur dann anwenden, wenn die positiven Fehler gerade so wahrscheinlich sind, als die negativen; also darf man nicht das Mittel aus den Temperaturen vieler Tage nehmen; denn es ist eine nicht zulässige Hypothese, daß die Temperatur gleichmäfsig wachse und abnehme. Die Mittel von 5 zu 5 Tagen sind dann noch zulässig, die von 10 zu 10 nicht mehr, wenn man wenigstens einige Jahre von Beobachtungen besitzt, oder an einem Orte beobachtet hat, der nicht über hundert Meilen von einem bekannten Orte entfernt ist. Ich bin ein grofser Freund von Hypothesen, — wer sie zu lieben aufhört, ist für die Wissenschaft verloren, — aber, was man für Beobachtungen ausgiebt, mufs ohne alle Hypothese seyn und darum mufs für jeden Tag insbesondere die mittlere Temperatur berechnet werden. Man bedenke doch stets, daß man aus den Temperaturen der einzelnen Tage immer die von je fünf und je zehn berechnen kann, nicht umgekehrt; und daß man in Europa die Temperatur eines jeden Tages für jeden Ort wenigstens zwischen  $46^{\circ}$  und  $60^{\circ}$  N. Br. und  $14^{\circ}$  und  $38^{\circ}$  O. L. gehörig kenne, geht aus meinen Abweichungen hervor, die nie eine Anomalie zeigen, sondern ein Continuum von Oertern geben, wo die Temperatur zu hoch ist, desto mehr zu hoch, je weiter von den Gränzen, welche es von dem anderen Continuum der zu kalten Oertern trennen. Daß die Zahlen eine discontinuirliche Reihe bilden, erinnert uns immer wieder, daß wir noch nicht die Wahrheit haben, und mahnt uns immerfort zur fortgesetzten Beobachtung und zur Berechnung von dem was am nächsten liegt, anstatt der unfruchtbaren periodischen Formeln, welche eine continuirliche Reihe geben, aber eine unwahre, die noch nicht einmal übersichtlich ist. Es wird Jedem einleuchten, daß ich dieses nur sage in der Hoffnung, daß man Hrn. Prof. Dove immer mehr Data liefere, um in der folgenden Ausgabe seiner Temperaturtafeln noch mehr tägliche Mittelwerthe geben zu können.

Ich wünschte nur, daß Hr. Dr. Lamont die ursprünglichen Beobachtungen nach der Periode angeordnet hätte,

ohne jede Zahl für die Aenderung der Jahrestemperatur mit so vieler Mühe zu corrigiren; nicht, daß die Zahlen nun nicht eben so gut seyen, sondern weil größere Gefahr vorhanden, Fehler in den Zeichen zu machen, wie nun schon 4 unter dem Abschreiben vorgekommen sind, und die Untersuchung dadurch größeren Zeitaufwand ohne Nutzen erheischt.

II. Ich sagte, die Abweichungen der Temperatur von der normalen zeigen einen regelmäßigen Verlauf in dem Europäischen Continente, aber doch sind sie nicht die nämlichen, selbst nicht in dem bezüglich kleinen Bezirke, aus dem mir Beobachtungen zukommen. Das eine Mal sind sie einige Tage lang in Krakau positiv, während sie in England negativ sind; das andere Mal friert es in Genf und herrscht eine milde Temperatur in den Orkaden und Stockholm. Die Zahlen meiner Abweichungen und, übersichtlicher, die Karten von meinem Bezirke, worauf mit horizontalen Streifen die ganze Gegend bezeichnet ist, wo die Temperatur an den zugehörigen Tagen zu tief war, und mit verticalen, wo sie zu hoch war, während die Dunkelheit der Streifen den Grad der Erhöhung und Erniedrigung angiebt, zeigen uns besser als die einzelnen Angaben, die Dove bei außerordentlichen Gelegenheiten geliefert, daß wohl im Allgemeinen, wenn man 10 Tage oder einen ganzen Monat vereinigt, aber nicht, wenn man die einzelnen Tage nimmt, die Abweichung der Temperatur im Europäischen Continente die nämliche ist, und daß also sehr wohl und sehr oft eine Temperatur-Differenz von mehreren Graden R. in München und Haarlem vorkommt, die nur nach einigen Tagen oder gar nicht compensirt wird. Schon in diesem Umstande könnte Ursache gefunden werden, warum der Einfluß der Rotation an dem einen Orte stärker als an dem anderen hervortritt. Es kommt aber noch manches andere dazu.

In den *Changements périodiques* habe ich schon gesagt, daß die Wirkung der Sonne, so wie des Mondes, und also auch die Variation der Intensitäten in zweifacher

Art an einem Orte merklich wird; einmal durch directe Strahlung, für den Mond fast unmerkbar, und zweitens durch die Wirkung des Windes, welcher von den Aequatorialgegenden die Wärme, aber später, herbeiführt. Sogar habe ich ein Mittel an die Hand gegeben, wodurch man, sobald die Zeit der Maximum-Wirkung des Mondes, die ungefähr sieben Tage nach Vollmond, wie aus den mir freundlichst brieflich von Hrn. Oberbergrath Althaus mitgetheilten Berechnungen hervorgeht, genau bestimmt wird, — aus der Zwischenzeit zwischen der Epoche dieser Maximum-Wirkung und der Epoche, zu der selbige an einem Orte als Maximum-Wirkung bemerklich geworden ist, den Zeitverlauf wird bestimmen können, worin die Wärme mit den Winden von dem Aequator hierher geführt worden, und so nicht nur den Tag bestimmen können, an dem hier die größte Wirkung der Sonne merklich ist, sondern auch den (um gleichen Zeitverlauf zurückstehenden) Tag, an dem die heißeste Stelle der Sonne uns zugewandt ist. Darum legte ich immer so hohen Werth darauf, individuelle Beobachtungen aus den Aequatorialzonen zu bekommen, wie auch Dr. Lamont diesen Wunsch ausdrückt.

Daraus geht aber zugleich hervor, dafs, wenn man die Periode mit Pyrheliometermessungen bestimmte, welche die unmittelbare Wirkung der Sonne messen lassen und die genauesten Resultate versprechen, vorzüglich in gebirgigen Gegenden, wo die anderweitigen Störungen gröfser, die directe Strahlung stärker ist, man nicht denselben Tag als Maximumtag finden würde, dafs an jedem Orte also zwei Perioden einwirken eine directe und eine indirecte, dafs je nach dem Unterschiede der Epoche, diesen Perioden störend auf einander einwirken bis zur völligen Vernichtung vielleicht.

Nun ist der Hohenpeifsenberg in dieser Hinsicht in ganz anderen Verhältnissen als Danzig und Haarlem und, dieser letzte Ort in noch günstigeren Verhältnissen als Danzig.

Für Pyrheliometermessungen würde der Hohenpeifsen-

berg ein zweckmäßiger Ort seyn, aber für Thermometerbeobachtungen nicht besonders. Der Strom, welcher von den Aequatorialgegenden die Wärmeänderung bringt, kann nicht direct dahin gelangen; er streicht über den Hohenpeissenberg fort, um erst weiter sich zu senken, und München bekommt nur den Einfluß von dem Temperaturwechsel, welcher in Rußland und Sibirien, wo die Einwirkung fast Null ist, untergeht, nicht den von den Aequatorialgegenden, und wenn nach einem Umwege diese Winde München erreichen, so gelangen sie doch später und nicht immer um gleichviel später da an.

Es ist bekannt wie im Sommer in Italien und auf dem Mittelländischen Meere Nordwinde wehen, die aber, wie Prof. Dove sagt, Lügner sind; denn sie kommen von der Sahara. Eine cylindrische Masse Luft, deren Axe in der Richtung des Meeres liegt, schwingt um und um, der aufsteigende Strom aus Africa steigt auf, das Thal wird zum Theil ausgefüllt von den nördlichen Gegenden, die wieder von dem erwähnten aufsteigenden Strome gespeist werden, der sich nordwärts umbiegend, theils an den Alpen sich senkt, theils über den Alpen, aber dann auch über den Hohenpeissenberg sich nach größern nördlichen Breiten fortbewegt. In Holland werden aber nicht die Südwestwinde abgehalten; ununterbrochen kommen sie von Süd-America und ununterbrochen machen sie ihre Wirkung geltend, während in gebirgigen Gegenden die Störungen viel mannigfaltiger und viel größer sind. Man vergleiche nur in unsern Tabellen die Abweichungen in München mit den Abweichungen in Holland und es wird nicht befremden, wenn der Einfluß der Rotation der Sonne nicht so stark dort hervortritt, wie hier. Hr. Dr. Lamont hat doch wohl ganz Recht, wenn er sagt: »In der That, muß man, wenn man genauer die Verhältnisse betrachtet, zweifeln, ob bei den gewaltigen Störungen und endlosen Zufälligkeiten, die in unsern Gegenden vorkommen, die Zahl der Beobachtungen nach Jahrhunderten groß genug seyn werde, um über Perioden, die nur einige Hundertel Grade

betragen, eine einigermaßen zuverlässige Entscheidung zu liefern.« Nur werden wir keine Jahrhunderte brauchen, da die Beobachtung an mehreren Orten angestellt, ebenso viel und in vieler Hinsicht viel mehr lehren kann, als die Beobachtung an einem Orte während einer langen Reihenfolge von Jahren. In dem Raume muß nothwendig diese Untersuchung noch weit mehr ausgedehnt werden (man vergleiche meine früheren Aufsätze), aber in der Zeit braucht dies gar nicht mehr, denn die Hohenpeifsenberger Beobachtungen stimmen bis auf die Intensität entschieden mit den Untersuchungen in Danzig und Haarlem überein.

Dr. Lamont hat die Güte gehabt, mir auf meinen Brief, worin ich die Fehler angab, freundlichst baldige Antwort zu geben und nicht nur die correcten Werthe selbst mitzutheilen, sondern auch die Zahlen für den Morgen, Mittag, und Abend, besonders die Aenderungen von  $B$  Seite 135. Nach dieser Aenderung findet sich nunmehr kein einziger Werth von  $B$  in der Formel  $u = a + b \sin(B + at)$  zwischen  $77^\circ$  und  $251^\circ$ ; für alle Perioden liegt also das Maximum in einer nämlichen Hälfte des Kreises, und dieses ist schon sehr viel. Wenn ich aber nun noch die neuen Perioden in drei Abtheilungen zusammenfüge, so tritt der periodische Charakter noch mehr hervor; füge ich sie alle zusammen, so ist er sehr bestimmt, und dieses ist die schwerste Probe, der man einige Zahlenabweichungen unterwerfen kann. Die Vereinigung von mehreren solchen Reihen wirkt günstig oder ungünstig; im letztern Falle hat man die wahre Periode nicht gefunden oder es liegt nichts Periodisches zum Grunde; der erste Fall kann nicht stattfinden, wenn die Zahlen nicht nach der wahren Periode geordnet sind. Wenige Zahlen werden beweisen, daß die von Dr. Lamont mitgetheilten Zahlen dieser Forderung genügen.

Ich füge die neun Abtheilungen in drei zusammen, von denen enthalten: Die erste  $A$  I. II. und III., die zweite  $B$  IV. V. und VI., die dritte  $C$  VII. VIII. und IX. Wenn wirklich eine Periode stattfindet, so muß ich vierzehn

Tage

Tage neben einander anweisen können, die einzeln wärmer sind als die vierzehn gegenüberstehenden; liegt kein periodischer Einfluß zu Grunde, so kann man doch 128 zu 1 wetten, daß nicht alle vierzehn voraus bestimmten Unterschiede positiv seyn werden; treffen noch obendrein die größten positiven Differenzen auf den bestimmten Tagen ein, und sind sie die mittleren, die schwächere zu beiden Seiten haben, so wird die Wahrscheinlichkeit noch um vieles größer.

Ich beginne mit dem 27 — 13 Tage; so bekomme ich aus A, B und C:

		A.	B.	A u. B.	C.	A, B u. C.
27 — 13	—	6,97	+ 17,80	+ 10,83	— 5,89	4,94
28 — 14	+	9,88	15,21	25,09	— 12,14	12,95
1 — 15	+	7,11	1,51	8,62	— 3,07	5,55
2 — 16	+	18,88	20,74	39,62	+ 9,45	49,07
3 — 17	—	2,52	29,22	26,70	31,83	58,53
4 — 18	—	12,67	27,22	14,55	43,98	58,53
5 — 19	—	15,25	20,68	5,43	41,40	46,83
6 — 20	+	21,82	7,16	28,98	51,78	80,76
7 — 21	+	32,02	9,07	41,09	17,16	58,25
8 — 22	+	27,24	7,56	34,80	25,97	60,77
9 — 23	—	2,44	5,97	3,53	31,74	35,27
10 — 24	+	29,01	— 2,77	26,24	10,52	36,76
11 — 25	+	33,90	+ 2,24	36,14	— 6,12	30,02
12 — 26	+	22,39				8,23.

Von den 42 Zahlen, die sämmtlich positiv seyn müßten, sind also nur zehn negativ; aber schon wenn man zwei Abtheilungen vereinigt, bleibt keine Zahl negativ, und wenn man die drei Abtheilungen zusammen betrachtet, bekommt man nicht nur alle Zahlen positiv, sondern sehr entschieden periodisch. Nur wünschte ich der sechste und fünfte Tag wechselten ihre Stelle. Das Maximum fällt auf den fünften, nur einen Tag später, als von mir im voraus bestimmt ward; aber auch da habe ich gesagt, daß man in der Epoche wohl nicht auf ein oder zwei Tage sicher seyn kann, wenn nicht an mehreren Oertern insbesondere

unter dem Aequator Beobachtungen gesammelt sind. Wenn ich die Dauer der Periode zuerst aus diesen Beobachtungen berechnet hätte, so würde ich sie zwei oder drei Tausendtel eines Tages <sup>1)</sup>, also um ein Zehntausendtel, länger angegeben haben; dann würde der Unterschied für diese Reihe gröfser, für die von Haarlem ein wenig kleiner geworden und die Bestimmungen also auch an Gröfse mehr einander gleich gewesen seyn. Aber auch mit 546° R. Uebergewicht müssen wir zufrieden seyn; es ist doch keine ganz kleine Quantität, man kann damit einen Wintermonat zum Juli machen.

Hr. Dr. Lamont hat also die Sache vollkommen gut auseinander gesetzt mit den Worten, S. 129:—

»Möge übrigens die Hypothese, von welcher Hr. Buijs-Ballot ausgeht, begründet seyn oder nicht, immerhin bleibt es eine *Thatsache*, dafs seine (die) Berechnungen ein periodisches, mit der Rotation der Sonne correspondirendes Zu- und Abnehmen der Temperatur erweisen, und zwar eine Thatsache, welche an und für sich höchst merkwürdig ist, und die Beachtung und weitere Nachforschung der Physiker in hohem Grade verdient.« — Anfangs, ich mufs es gestehen, als noch die astronomische Bestimmung von Laugier gültig war, die sich nicht mit der meinigen vertrug, neigte ich mehr dahin einen Ring z. B. von Asteroiden anzunehmen, der in der genannten Zeit  $27,682 \pm 0,004$  um die Sonne kreiste und entweder Wärme ausstrahlte, oder lieber, wenn er zwischen uns und der Sonne wäre, viel von ihren Strahlen auffing; nachdem wir aber später noch zwei Bestimmungen für die Rotationszeit der Sonne erhalten haben, eine von Böhm und die andere von Hrn. Hofrath Schwabe, die hinreichend

1) Hr. Gautier sagt im Julihefte der *Bibliothèque universelle de Genève*, in seiner *Notiz sur quelques recherches récentes astronomiques et physiques relatives aux apparences que présente le corps du Soleil*, dafs ich die Rotationszeit zu ungefähr 27,7 Tagen bestimme. So grofse Freiheit kann ich mir nicht erlauben. Die Hundertel sind gewifs, aber Viertausendtel eines Tages habe ich mir immer vorbehalten.



genau mit der meinigen stimmen, und nur ein wenig auf die andere Seite fallen, so stehe ich nicht an, auf dem dunklen Sonnenkörper eine Gegend anzunehmen, welche besonders Störungen in der Photosphäre hervorruft. Ein geringer Unterschied der Bestimmungen kann immer eintreten, wegen der Bewegung der Sonnenflecke um den Körper. Die Untersuchungen, welche Secchi dem Hrn. Arago unaufhörlich vorlegt, als hätte er nie etwas von mir gehört, werden wohl bald einiges Licht darüber verbreiten.

Hr. Colonel Sabine hat mir gütigst die Beobachtungen von Toronto und die mittleren Werthe eines jeden Tages versprochen; obgleich sie nur zehn Jahre umfassen, hoffe ich doch daraus eine Amerikanische Bestimmung zu liefern. — Nochmals fordere ich die Physiker auf, die Periode weiter zu prüfen, namentlich Hrn. Hofrath Schwabe und Hrn. Dr. Wolf in Bern, wiederholte Bestimmungen zu machen; jede Untersuchung, möge sie auch eine Anomalie zeigen, wird gerade dadurch neues Licht verbreiten. Der interessante Zusammenhang zwischen der von Wenckebach vermutheten, von Lamont gefundenen und bewiesenen, von Andern bestätigten Periode in der Gröfse der Schwankungen der Magnetnadel, und die Häufigkeit der Sonnenflecke, mahnt noch mehr als sonst daran, auch in der Gröfse der Schwankungen, die nämliche Rotationsperiode aufzusuchen. Man wird sie sicherlich aus diesen berechnen können, und wird seine Mühe reichlich belohnt sehen, denn die Schwankungen der Magnetnadel hängen von viel weiter verbreiteten Störungen des Gleichgewichts der Temperatur ab, als die Thermometerangaben. Es ist schade, dafs nicht Hr. Lamont die nämlichen Beobachtungen an den Mondperioden geprüft hat; diese *müssen* natürlich gefunden werden. Vielleicht zeigen auch diese den Einflufs der von mir erwähnten Störungen, wenn auch nicht so stark hervortretend wie in Haarlem. Dann wird es aber mit diesen bis zum Verschwinden gehen; und ich würde dieses Resultat kaum für

wahr gehalten haben, wenn es nicht so seyn müßte. Wenn die Resultate von je zehn zusammengefügte Perioden sich noch bewährten, könnten sie leicht und gut für die Siderische Mondperiode zusammengefügt werden. Wenn man alle drei Perioden mit der geringsten Mühe untersuchen will, so muß man die Untersuchung für jeden Monat insbesondere unternehmen, wie ich es angegeben habe. Dieses hat aber nicht ganz das Interesse, welches ich anfangs demselben zuerkannte; denn schwerlich würde man in unseren Breiten, der großen Störungen wegen, das Verhältniß der Wirkung in den verschiedenen Monaten bestimmen können. Vielleicht geben diejenigen Monate den größten Unterschied, wo die Winde am meisten direct aus den Aequatorialgegenden kommen.

Schließlich danke ich Hrn. Lamont ergebenst für sein wohlwollendes Anerbieten, mir die genannten Acten der Berechnung zuzuschicken. Es wäre gewiß gut, wenn mehrmals solche Bereitwilligkeit gefunden würde; denn so leicht sieht noch der eine etwas in einer Arbeit, welche dem andern schon erschöpft zu seyn scheint. In diesem besonderen Falle aber ist keine Gefahr, daß der sorgfältigen Prüfung des geehrten Hrn. Verfassers etwas entgangen wäre.

Utrecht den 5. November 1852.

---

IV. Ueber die Zusammensetzung des Hammeltalgs,  
des Menschenfetts und des Wallraths;  
von W. Heintz.

Bei der Untersuchung des Menschenfetts <sup>1)</sup> hatte ich gefunden, daß darin neben Margarinsäure und Palmitinsäure eine bei 69° C. schmelzende Säure, die ich für identisch mit der Stearophansäure hielt, und eine bei 56°,3 C. schmelzende, der ich den Namen Aethropinsäure gegeben habe, enthalten sey. Im Hammeltalg hoffte ich gerade diese Säuren in größerer Menge aufzufinden, und dadurch in den Stand gesetzt zu werden, ihre Zusammensetzung und Eigenschaften vollständiger zu studiren. Diese Vermuthung hat sich allerdings bestätigt, aber die Resultate dieser Untersuchung sind dessen ungeachtet ganz unerwartete gewesen.

Die Methode, welcher ich mich bei der Untersuchung des Hammeltalgs bedient habe, kommt genau mit der überein, welche ich zur Scheidung der bei der Verseifung des Menschenfetts entstehenden Substanzen angewendet habe.

Mehrere Pfunde Hammeltalg wurden durch kaustisches Kali vollständig verseift, die Seife durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und aus der wässerigen Flüssigkeit nach der bekannten Methode das Glycerin gewonnen. Die fette Säure wurde, da sie ziemlich fest war, und daher nicht zu erwarten stand, daß sich daraus durch Auspressen Oelsäure würde abscheiden lassen, sogleich in wenig heißem Alkohol gelöst. Nach vollständigem Erkalten der Lösung wurde die alkoholische Flüssigkeit durch eine kräftige Presse abgepresst, worauf mit dem festen Rückstande dieselbe Operation noch dreimal wiederholt wurde. Hierdurch mußte die Oelsäure möglichst von dem festen Theile der fetten Säure abgeschieden seyn.

1) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 238. \*

Zuerst will ich der Resultate Erwähnung thun, welche ich bei der Untersuchung des im Alkohol gelöst gebliebenen Theils der Säuren aus dem Hammeltalg erhalten habe. Die Zusammensetzung der flüssigen Säure desselben war ganz dieselbe, wie die der entsprechenden Säure aus dem Menschenfett. Ich stellte die Barytverbindung derselben daraus ganz auf dieselbe Weise dar, wie Gottlieb <sup>1)</sup> aus dem Baumöl die ölsäure Baryterde erhalten hat, und wie ich <sup>2)</sup> sie aus dem Menschenfett gewonnen habe. Das erhaltene Barytsalz war aber nicht reiner ölsaurer Baryt, es enthielt gerade, wie dieß auch bei dem aus dem Menschenfett dargestellten der Fall war, mehr Baryterde, als der Formel jenes Salzes entspricht. Ich fand bei der Atomgewichtsbestimmung folgende Zahlen:

0,6531 Grm. des Salzes lieferten 0,2257 Grm. schwefelsäure Baryterde. Dieß entspricht 0,1482 Grm. oder 22,69 Proc. Baryterde.

0,5947 Grm. gaben 0,2037 Grm. schwefelsäure Baryterde, entsprechend 0,1337 Grm. oder 22,48 Proc. Baryterde.

Um daraus die ölsäure Baryterde verunreinigende Säure abzuscheiden, wurde das Barytsalz mit kaltem Aether ausgezogen. Nachdem die Lösung filtrirt und der Aether davon abdestillirt war, blieb ein Salz zurück, welches mehrmals in Aether gelöst und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt wurde. Den Niederschlag wusch ich mit kaltem Alkohol, presste ihn aus und trocknete ihn. So erhielt ich eine nur sehr geringe Menge eines gelblichweißen Barytsalzes, das wohl schwerlich von ölsaurem Baryt ganz frei war, und bei der Zersetzung mittelst Säuren eine flüssige fette Säure gab. Der in Aether nicht lösliche Theil lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol reinen ölsauren Baryt.

Von jenem erstgenannten Barytsalze erhielt ich nur so wenig, daß es zu einer Analyse eigentlich nicht hin-

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 57, S. 33. \*

2) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 255. \*

reichte. Dessenungeachtet habe ich es analysirt. Ich will die gefundenen Resultate hier angeben, obgleich ich wegen des eben angegebenen Umstandes sowohl, als auch deswegen wenig Werth darauf lege, weil ich nicht von der Reinheit des Körpers überzeugt bin.

0,153 Grm. lieferten 0,2935 Grm. Kohlensäure, 0,111 Grm. Wasser und 0,052 Grm. kohlensaure Baryterde. Diefs entspricht 0,0832 Grm. oder 54,38 Proc. Kohlenstoff, 0,01233 Grm. oder 8,06 Proc. Wasserstoff und 0,0404 Grm. oder 26,41 Proc. Baryterde.

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	54,38	54,26	26 C
Wasserstoff	8,06	8,00	23 H
Sauerstoff	11,15	11,13	4 O
Baryterde	26,41	26,61	Ba
	100.	100.	

Hiernach scheint diese Verbindung gemäß der Formel  $C^{26}H^{23}O^4Ba$  zusammengesetzt zu seyn, indessen kann ich die Richtigkeit derselben nicht verbürgen.

Die, wie oben angegeben, aus dem Hammeltalg erhaltene ölsäure Baryterde gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Aus 0,712 Grm. derselben erhielt ich 0,238 Grm. schwefelsäure Baryterde, entsprechend 0,1562 Grm., oder 21,95 Proc. Baryterde.

0,3103 Grm. lieferten 0,6818 Grm. Kohlensäure, 0,2635 Grm. Wasser und 0,0878 Grm. kohlensaure Baryterde. Diefs entspricht 0,19129 Grm. oder 61,65 Proc. Kohlenstoff, 0,02928 Grm. oder 9,44 Proc. Wasserstoff und 0,0682 Grm. oder 21,98 Proc. Baryterde.

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	61,65	61,82	36 C
Wasserstoff	—	9,44	9,44	33 H
Sauerstoff	—	6,93	6,88	3 O
Baryterde	21,95	21,98	21,86	1 Ba
	100.	100.	100.	

Der wesentlichste Bestandtheil des flüssigen Theils der fetten Säuren des Hammeltalgs ist daher Oelsäure, der wesentlichste Bestandtheil des flüssigen Theils dieses Talgs selbst also Olein. Daneben findet sich darin aber noch ein anderes flüssiges Fett, dessen Natur zu ermitteln mir jedoch noch nicht gelungen ist.

Der feste Theil der aus dem Hammeltalg erhaltenen fetten Säuren, dessen Schmelzpunkt bei  $59^{\circ}$  C. lag, wurde der von mir angegebenen, auf fractionirte Fällung gegründeten Trennungsmethode unterworfen. Doch wendete ich hier bei den ersten Fällungen essigsäure Talkerde, später erst essigsäure Baryterde an. Das Gewicht des zu dem Versuch benutzten Säuregemischs betrug 42 Loth. Es wurde in einer großen Menge kochenden Alkohols aufgelöst, und die Lösung mit einer gleichfalls kochenden Auflösung von 4 Loth essigsaurer Talkerde in Alkohol vermischt. Beim Erkalten schied sich ein Magnesiasalz aus, das abgepresst und mit verdünnter Salzsäure gekocht wurde. Die hierdurch abgeschiedene Säure schmolz bei  $65^{\circ}$  C. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde sogleich wieder unter Zusatz von wenig Ammoniak, um die darin erhaltene freie Essigsäure zu neutralisiren, zum Kochen erhitzt und von Neuem mit einer kochenden alkoholischen Lösung von 4 Loth essigsaurer Talkerde gemischt. Der wie der erste behandelte Niederschlag lieferte eine bei  $64^{\circ},5$  C. schmelzende Säure. Die nun abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf zum dritten Mal auf dieselbe Weise behandelt. Die aus diesem Magnesiasalz abgesonderte Säure schmolz bei  $59^{\circ}$  C. Die nun abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dieselbe Weise nur aber mit zwei Loth essigsaurer Baryterde gefällt. Der erhaltene Barytniederschlag lieferte, als er durch Kochen mit Salzsäure zersetzt wurde, eine bei  $55^{\circ},3$  C. schmelzende, beim Erstarren schöne, glänzende Blätter bildende Säure. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz von nochmals zwei Loth essigsaurer Baryterde einen Niederschlag, aus welchem durch Salzsäure eine bei  $56^{\circ},7$  C. schmelzende, nicht kry-

stallinisch erstarrende Säure erhalten wurde. Endlich wurde die hiervon getrennte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und durch einen Ueberschuß von Chlorbaryum gefällt. Diese Barytverbindung gab durch Salzsäure zersetzt eine bei  $57^{\circ},5$  C. schmelzende Säure, in der schon beim Erstarren Spuren von nadelförmiger Krystallisation erkenntlich waren. Beim Abdestilliren des sauer gemachten Alkohols wurde endlich eine geringe Menge eines flüssigen braunen Körpers erhalten, der sehr leicht in Alkohol löslich war, und im Wesentlichen noch aus Oelsäure und ihren Oxydationsproducten bestand.

Bei den eben beschriebenen Operationen waren also nach der Reihe folgende sechs verschiedene Säureportionen erhalten worden.

- 1) Eine bei  $65^{\circ}$  C. schmelzende schuppig krystallinisch erstarrende Säure.
- 2) Eine bei  $64^{\circ},5$  C. schmelzende, der vorigen ganz ähnliche Säure.
- 3) Eine bei  $59^{\circ}$  C. schmelzende, gänzlich unkrystallinische Säure.
- 4) Eine bei  $55^{\circ},3$  C. schmelzende in schönen, großen, glänzenden Blättern erstarrende Säure.
- 5) Eine bei  $56^{\circ},7$  C. schmelzende, unkrystallinische Säure.
- 6) Eine bei  $57^{\circ},5$  C. schmelzende, beim Erstarren Spuren nadelförmiger Krystallisation zeigende Säure.

Diese einzelnen Säureportionen schied ich nun nochmals jede in zwei nahezu gleiche Theile nach der Methode der partiellen Fällung durch essigsanre Baryterde, überzeugte mich jedoch bald, daß wenigstens aus den drei ersten Portionen dadurch nicht Säuren erhalten wurden, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol verschiedene Producte geliefert hätten, obgleich der Schmelzpunkt der in der Alkohollösung bleibenden Säureportion unter  $60^{\circ}$  C. sank. Aus diesen drei Säureportionen erhielt ich nur eine und dieselbe Säure rein, welche die Säure seyn mußte, die Chevreul Stearinsäure genannt hat. Sie verhielt sich aber ganz so, wie die aus dem Menschenfett erhaltene, bei  $69^{\circ}$  C.



schmelzende Säure. Nicht allein war ihr Schmelzpunkt derselbe (er lag bei  $69^{\circ},1$  C. bis  $69^{\circ},2$  C.) sondern auch die Art ihres Erstarrens, die Art und Weise, wie sie aus der Alkohollösung krystallisirt, ihr Verhalten gegen Lösungsmittel etc. Ja auch die Analyse dieser Säure führt zu denselben Zahlen, welche ich bei Untersuchung der entsprechenden aus dem Menschenfett erhaltenen Säure gefunden hatte. Die aus den Kokkelskörnern von Francis <sup>1)</sup> dargestellte Säure ist daher auch nichts anderes als Stearinsäure gewesen. Sie mag aber nicht ganz rein gewesen seyn, da der Schmelzpunkt, den ihr Francis zuschreibt, um einen Grad niedriger ist, als der der reinen Stearinsäure. Ich will zuerst anführen, wie ich mich von der Reinheit der Stearinsäure überzeugt habe, die zu den folgenden Versuchen diente.

Eine grössere Menge dieser Säure wurde in so viel Alkohol gelöst, daß sich nur eine geringe Menge derselben beim Erkalten abschied. Diese feste Säure wurde abgepresst. Sie war in ihren Eigenschaften dadurch in keiner Weise verändert, namentlich war ihr Schmelzpunkt genau derselbe, welchen die zu diesem Versuch verwendete Säureportion besessen hatte. Beim nochmaligen Umkrystallisiren, wobei sich nur wenige Gran der Säure in fester Form abschieden, konnte gleichfalls keine Veränderung der Eigenschaften derselben bemerkt werden. Ebenso verhielt sich die Säure als sie mit essigsaurer Baryt- oder Talkerde partiell gefällt wurde. Beide dadurch erhaltenen Säureportionen schmolzen bei  $69^{\circ}$  C. und hatten dieselben Eigenschaften, wie die zu dem Versuch verwendeten Säuren.

Bei der Analyse der Stearinsäure erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,2475 Grm. derselben lieferten 0,6859 Grm. Kohlensäure und 0,2816 Grm. Wasser.

II. 0,3183 Grm. gaben 0,8838 Grm. Kohlensäure und 0,3605 Grm. Wasser.

1) Ann. d. Pharm. Bd. 42, S. 254. \*

III. Aus 0,2572 Grm. erhielt ich 0,7153 Grm. Kohlensäure und 0,2932 Grm. Wasser.

IV. 0,3008 Grm. lieferten 0,835 Grm. Kohlensäure und 0,344 Grm. Wasser.

V. 0,251 Grm. der Säure gaben 0,6955 Grm. Kohlensäure und 0,2903 Grm. Wasser.

VI. 0,2874 Grm. endlich lieferten 0,797 Grm. Kohlensäure und 0,3277 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung der Säure

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Ber.
Kohlenstoff	75,58	75,73	75,85	75,71	75,57	75,64	76,06 36 C
Wasserstoff	12,64	12,59	12,67	12,71	12,85	12,67	12,68 36 H
Sauerstoff	11,78	11,68	11,48	11,58	11,58	11,69	11,26 4 O
	100.	100.	100.	100.	100.	100.	100.

Demnach ist die Zusammensetzung der Stearinsäure eine ganz andere, als man bisher geglaubt. Sie ist nicht, wie dies aus der Arbeit von Redtenbacher <sup>1)</sup> hervorzugehen schien, eine niedere Oxydationsstufe des Radicals der Margarinsäure, sondern sie enthält ein eigenes Radical, welchs durch die Formel  $C^{36}H^{35}$  bezeichnet wird und dem man den Namen *Stearyl* beilegen kann.

Dafs aber Redtenbacher aus seinen Analysen die Formel  $C^{66}H^{66}O^5 + 2H$  ableitete, hat nur darin seinen Grund, dafs er das damals, als er seine Abhandlung schrieb, gebräuchliche Atomgewicht des Kohlenstoffes der Berechnung zu Grunde legte. Berechnet man seine Analysen nach dem neueren Atomgewicht dieses Elements, so erhält man Zahlen, die mit den meinigen vollkommen übereinstimmen. Sie sind die folgenden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	75,48	75,36	75,90	75,45	75,06	75,54	75,75
Wasserstoff	12,95	12,75	13,13	12,95	12,96	12,64	12,67
Sauerstoff	11,57	11,89	10,97	11,60	11,98	11,82	11,58
	100.	100.	100.	100.	100.	100.	100.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 46. \*

	Berechnet nach der Formel $C^{36}H^{36}O^4$ .	Berechnet nach der Formel $C^{68}H^{68}O^7$ .
Kohlenstoff	76,06	76,69
Wasserstoff	12,68	12,78
Sauerstoff	11,26	10,53
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Man sieht, daß Redtenbacher's Analysen, weit entfernt, mit der von ihm aufgestellten Formel zu stimmen, vielmehr selbst zu der von mir oben entwickelten führen, wenn man das neue Atomgewicht des Kohlenstoffs zu Grunde legt. Ich habe mich jedoch nicht begnügt, bloß durch die Analyse der Stearinsäure selbst, ihre Zusammensetzung festzustellen, sondern eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen und Analysen von Verbindungen der Stearinsäure, welche ich ausgeführt habe, weisen die Richtigkeit der Formeln  $C^{36}H^{36}O^3 + H$  für dieselbe nach.

#### Stearinsaures Natron.

Bei der Darstellung der Verbindungen der Stearinsäure ging ich, wie dies auch schon Redtenbacher gethan hat, von dem Natronsalze aus. Ich habe jedoch besondere Vorsichtsmafsregeln angewendet, um dieses Salz vollkommen neutral zu erhalten. Ich löste nämlich Stearinsäure in heifsem Alkohol auf, und brachte zu dieser Lösung, während sie kochte, allmählig eine gleichfalls kochende Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser, bis dieses Salz im Ueberschufs vorhanden war. Das kohlensaure Natron war gänzlich frei von schwefelsaurem Natron und Chlor-natrium. Darauf wurde die Lösung im Wasserbade bis zur vollkommenen Trockne abgedampft. Den Rückstand zog ich mit kochendem absoluten Alkohol aus, der vorher rectificirt war, um auf seine Reinheit mit Sicherheit bauen zu können. Die Lösung filtrirte ich mittelst eines Plantamour'schen Wasserbadtrichters von dem ungelösten kohlen-sauren Natron ab. Die in einer Schale gesammelte Flüssigkeit erstarrte bald zu einer durchscheinenden Gal-

lerte. Sie wurde durch Wärme wieder flüssig gemacht und nun etwa der achte Theil des angewendeten absoluten Alkohols an Wasser hinzugesetzt. Hierdurch bezweckte ich, wenn etwa Spuren von kohlensaurem Natron oder von Chlornatrium in der Flüssigkeit enthalten waren, die beim Erkalten der Lösung in absolutem Alkohol, das stearinsäure Natron verunreinigend, sich daraus wenigstens zum Theil abscheiden konnten, diese Salze gelöst zu erhalten, selbst wenn nun die Flüssigkeit sich abkühlte. Nach dem Erkalten erstarrte die klare Lösung wieder. Das fest gewordene stearinsäure Natron wurde durch feine Leinwand geseiht und von der Flüssigkeit mit Hülfe einer Presse möglichst gesondert.

Dieses so gewonnene Natronsalz benutzte ich zu zwei Atomgewichtsbestimmungen. Es wurde bei  $120^{\circ}$ — $130^{\circ}$  C. getrocknet.

0,8257 Grm. desselben lieferten 0,1897 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0,08303 Grm. oder 10,06 Proc. Natron.

0,9255 Grm. gaben 0,2134 Grm. schwefelsaures Natron. Diefes entspricht 0,0934 Grm. oder 10,09 Proc. Natron.

	I.	II.	Berechnet.
1 At. Stearinsäure	89,94	89,91	89,87
1 At. Natron	10,06	10,09	10,13
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Redtenbacher's Analyse dieses Salzes führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden.
1 At. Stearinsäure	89,53
1 At. Natron	10,47
	<u>100.</u>

Man sieht, daß diese Zahlen ziemlich nahe mit obiger Berechnung übereinstimmen.

Aus diesem Natronsalze stellte ich zuerst stearinsäures Kupferoxyd, -Bleioxyd und -Silberoxyd dar, indem ich heiß, alkoholische Lösungen desselben mit einer wässrigen Lösung von chemisch reinem schwefelsauren Kupferoxyd,

salpetersaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd versetzte, und die Niederschläge sorgfältig mit frisch destillirtem Wasser auswusch. Die getrockneten Niederschläge bildeten sämmtlich amorphe Pulver, von denen namentlich das Silber- und Kupfersalz sehr voluminös waren.

#### Stearinsaures Kupferoxyd.

Das stearinsaure Kupferoxyd ist ein hellblaues, voluminöses, amorphes Pulver, das bei höherer Temperatur zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt, sich aber dabei leicht zersetzt.

0,997 Grm. dieses Salzes lieferten 0,124 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 12,44 Proc.

0,3285 Grm. desselben gaben 0,0411 Grm. Kupferoxyd oder 12,51 Proc.

0,6168 Grm. gaben 0,078 Grm. Kupferoxyd oder 12,65 Proc.

Endlich lieferten bei der Elementaranalyse 0,2781 Grm. desselben 0,698 Grm. Kohlensäure, 0,2804 Grm. Wasser und 0,0354 Grm. Kupferoxyd.

Die bei diesen Versuchen gefundenen Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	—	68,45	68,64	36 C
Wasserstoff	—	—	—	11,20	11,12	35 H
Sauerstoff	—	—	—	7,62	7,63	3 O
Kupferoxyd	12,44	12,51	12,65	12,73	12,61	1 Cu
				100.	100.	

#### Stearinsaures Silberoxyd.

Das Silbersalz der Stearinsäure bildet frisch gefällt einen voluminösen, amorphen, weissen Niederschlag, der sich sehr gut, selbst im Tageslichte weifs erhält. Getrocknet bildet es ein voluminöses, lockeres, leicht zu kleinen Häufchen sich zusammenballendes Pulver.

Die Analysen dieser Verbindung führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,741 Grm. dieser Verbindung lieferten 0,2049 Grm. Silber, entsprechend 27,65 Proc.

II. Bei der Elementaranalyse erhielt ich aus 0,3469 Grm. 0,6987 Grm. Kohlensäure, 0,2775 Grm. Wasser und 0,0958 Grm. Silber.

III. 0,511 Grm. eines anderen Silbersalzes der Stearinsäure lieferten 0,141 Grm. oder 27,59 Proc. Silber.

IV. Bei der Elementaranalyse desselben Salzes, erhielt ich aus 0,3303 Grm. 0,6646 Grm. Kohlensäure, 0,2727 Grm. Wasser und 0,0912 Grm. Silber.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	54,93	—	54,87	55,24	36 C
Wasserstoff	—	8,89	—	9,17	8,95	35 H
Sauerstoff	—	8,56	—	8,35	8,19	4 O
Silber	27,65	27,62	27,59	27,61	27,62	1 Ag
	<u>100.</u>			<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Redtenbacher's Analysen des Silbersalzes, der Stearinsäure führen zu folgenden Zahlen, wenn man sie nach dem Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75 berechnet

	Im Mittel.	Berechnet.	
Kohlenstoff	54,30	54,71	68 C
Wasserstoff	9,01	8,85	66 H
Sauerstoff	8,08	7,51	7 O
Silber	28,61	28,93	2 Ag
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Allerdings stimmen die bei der Analyse des Silbersalzes von Redtenbacher gefundenen Zahlen näher mit der von ihm für die Stearinsäure aufgestellten Zusammensetzung überein, als mit der von mir festgestellten Formel, selbst, wenn man seine Analyse nach dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnet. Den Grund hierfür weifs ich nicht anzugeben. Jedoch bedenke man, dafs demnach die von Redtenbacher gefundene Zusammensetzung der Stearinsäure selbst mit der des Silbersalzes nicht in Uebereinstimmung gebracht werden kann.

## Stearinsäures Bleioxyd.

Dieses Salz ist weniger voluminös, als die beiden vorigen. Es erscheint als ein feines Pulver, das selbst unter dem Mikroskope amorph erscheint, höchstens kleine Körnchen bildet. Es ist schneeweiß, schmilzt ungefähr bei 125° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer weißen, undurchsichtigen, durchaus nicht krystallinischen Masse.

Die Analysen dieser Verbindung lieferten folgende Zahlen:

I. 0,7482 Grm. dieses Salzes gaben beim Glühen 0,1576 Grm. Blei und 0,0485 Grm. Bleioxyd. Diefes entspricht 0,2026 Grm. Blei oder 27,08 Proc.

II. Aus 0,3075 Grm. desselben erhielt ich bei der Elementaranalyse 0,6288 Grm. Kohlensäure, 0,2493 Grm. Wasser, 0,0432 Grm. Blei und 0,0422 Grm. Bleioxyd.

III. 0,357 Grm. eines anderen Bleisalzes lieferten 0,726 Grm. Kohlensäure, 0,2898 Grm. Wasser, 0,087 Grm. Bleioxyd und 0,0155 Grm. Blei.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	55,77	55,46	55,87	36 C
Wasserstoff	—	9,04	9,02	9,05	35 H
Sauerstoff	—	8,40	8,54	8,28	4 O
Blei	27,08	26,80	26,98	26,80	1 Pb
		100.	100.	100.	

Redtenbacher fand bei der Untersuchung des Bleisalzes seiner Stearinsäure folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	55,15	55,34	68 C
Wasserstoff	8,96	8,95	66 H
Sauerstoff	8,46	7,60	7 O
Blei	27,43	28,11	1 Pb
	100.	100.	

Diese Zahlen stimmen weder mit der einen noch mit der anderen Formel gut überein.

Stearin-



## Stearinsäure Magnesia.

Zur Darstellung dieses Salzes wendete ich die Hälfte der Flüssigkeit an, welche bei der Darstellung des stearinsäuren Natrons von diesem abgepresst worden war. Ich versetzte sie mit Salmiaklösung und etwas Ammoniak, worauf das Salz auf Zusatz einer Lösung von essigsaurer Talkerde niederfiel. Es wurde zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser anhaltend ausgewaschen, und darauf in kochendem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung, die kochend filtrirt worden war, schied es sich beim Erkalten in Form kleiner, blendend weißer Flocken ab, die unter dem Mikroskope als zarte Krystallblättchen erschienen. Getrocknet bildet dieses Salz ein höchst lockeres, feines, leichtes, blendend weißes Pulver, das in höherer Temperatur schmilzt und bei noch etwas höherer Temperatur zersetzt wird.

Die analytische Untersuchung dieses Körpers führte zu folgenden Zahlen:

0,8934 Grm. desselben lieferten 0,0594 Grm. Magnesia d. h. 6,65 Proc.

Aus 0,2093 Grm. desselben erhielt ich bei der Elementaranalyse 0,5602 Grm. Kohlensäure, 0,2255 Grm. Wasser und 0,0135 Grm. Talkerde.

Die Resultate ergeben durch Rechnung folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	73,00	73,20	36 C
Wasserstoff	—	11,99	11,87	35 H
Sauerstoff	—	8,56	8,14	3 O
Magnesia	6,65	6,45	6,79	1 Ba
		100.	100.	

## Stearinsäure Baryterde.

Dieses Salz habe ich theils aus der anderen Hälfte der alkoholischen Flüssigkeit, von der die eine Hälfte zur Erzeugung des vorigen Salzes angewendet worden war, theils aus dem reinen stearinsäuren Natron dargestellt. Aus diesem wurde es ganz ebenso gewonnen, wie das Kupfer-

Silber- und Bleisalz, und zwar mittelst Chlorbariumlösung. Aus jener Flüssigkeit aber erhielt ich es, wie folgt. Sie wurde mit einer Auflösung von essigsaurer Baryterde gefällt, der Niederschlag zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen. Dieses Waschwasser trübte sich selbst nach sehr anhaltendem Aussüßsen ein wenig, wenn ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugesetzt wurde. Da ich fürchtete, einmal, daß das Natronsalz von kohlensaurem Natron nicht ganz frei gewesen seyn möchte, dann aber, daß das Wasser das Barytsalz theilweise zersetzen möchte unter Bildung eines sauren Salzes, so übergoss ich den Niederschlag auf dem Filtrum mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt war. Da die abfiltrirte Flüssigkeit nicht unbedeutende Mengen Baryt enthielt, so wiederholte ich diese Operation noch einmal und wusch den Rückstand auf dem Filtrum mit Wasser aus. Um aber aus dem Niederschlage etwa erzeugte Stearinsäure zu entfernen, wusch ich ihn mit heißem Alkohol so lange aus, bis derselbe vollständig rein wieder abfloß. Es zeigte sich hierbei, daß allerdings, durch den Einfluß der Essigsäure, ein Theil des Barytsalzes zersetzt worden war, denn der Alkohol entzog dem Niederschlage etwas Stearinsäure; dennoch war das so gewonnene Salz rein, und neutral wie die Analyse desselben dargethan hat.

Das so gewonnene Barytsalz bildet einen weißen, amorph erscheinenden Niederschlag. Unter dem Mikroskope aber erschien es krystallinisch. Es bildet kleine Blättchen, die denen des Magnesiasalzes sehr ähnlich waren. Getrocknet bildet es ein weißes, perlmutterartig glänzendes Pulver, das in der Hitze sich früher zersetzt, als es schmilzt.

Bei der Analyse desselben erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,458 Grm. desselben gaben 0,1487 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 0,0976 Grm. oder 21,31 Proc. Baryterde.

II. 1,0191 Grm. lieferten 0,3362 Grm. schwefelsaure Baryterde, d. h. 0,22069 Grm. oder 21,66 Proc. Baryterde.

III. 0,07949 Grm. gaben 0,2242 Grm. kohlensaure und

0,2646 Grm. schwefelsaure Baryterde. Aus jener berechnet ergibt sich ein Gehalt von 21,91, aus dieser von 21,86 Proc. Baryt.

IV. Endlich lieferten 0,2719 Grm. des Barytsalzes, welches aus dem reinen Natronsalze dargestellt worden war, 0,5913 Grm. Kohlensäure, 0,2424 Grm. Wasser und 0,076 Grm. kohlensaure Baryterde.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung dieses Salzes:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	—	61,02	61,45	36 C
Wasserstoff	—	—	—	9,90	9,96	35 H
Sauerstoff	—	—	—	7,38	6,83	3 O
Baryterde	21,31	21,66	21,86	21,70	21,76	1 Ba
				100.	100.	

Endlich habe ich auch den Stearinsäureäther dargestellt. Ich bediente mich dazu der bekannten Methode, wonach durch eine Lösung der Stearinsäure in Alkohol salzsaures Gas zu leiten ist. Die sich beim Erkalten zuerst in flüssiger Gestalt abscheidende Verbindung wurde beim vollständigen Erkalten fest. Sie wurde von der Flüssigkeit getrennt und abgetrocknet, darauf in kochendem Alkohol gelöst und in diese Lösung eine sehr verdünnte, kochende Lösung von kohlensaurem Natron einfiltrirt. Die sich dadurch abscheidende ölige Flüssigkeit mußte nun von der überschüssigen Stearinsäure vollkommen befreit seyn. Sie wurde aber noch mehrmals in kochendem Alkohol gelöst und durch wenig Wasser gefällt, um das stearinsäure Natron vollkommen zu entfernen. Der so dargestellte Aether schmolz bei 33°,7 C. und bildete beim Erkalten eine auf der Oberfläche und im Bruch krystallinisch erscheinende Masse, die anfangs weich war, bald aber hart und spröde wurde.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist nach meinen Analysen folgende:

I. 0,2505 Grm. desselben lieferten 0,7047 Grm. Kohlensäure und 0,2893 Grm. Wasser.

II. 0,230 Grm. gaben 0,6445 Grm. Kohlensäure und 0,2654 Grm. Wasser.

III. Endlich aus 0,2479 Grm. desselben erhielt ich 0,6968 Grm. Kohlensäure und 0,2869 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung des stearinsäuren Aethyloxyds.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	76,72	76,39	76,66	76,92	40 C
Wasserstoff	12,83	12,82	12,86	12,82	40 H
Sauerstoff	10,45	10,79	10,48	10,26	4 O
	100.	100.	100.	100.	

Der Aether der Stearinsäure ist demnach eine neutrale Verbindung, und nicht eine saure, wie dies früher angenommen wurde. Er besteht aus  $C^{36}H^{35}O^3 + C^4H^5O$ .

Redtenbacher's Analyse dieser Substanz beweist zwar, daß die Stearinsäure nicht die Zusammensetzung besitzt, welche ihr zugeschrieben wurde, so lange das frühere Atomgewicht des Kohlenstoffs angenommen war; allein sie stimmt mit den meinigen, so wie mit der Rechnung nach obiger Formel gleichfalls nicht überein. Die Resultate desselben führen, wenn als Atomgewicht des Kohlenstoffs 75 angenommen wird, zu folgenden Zahlen

Kohlenstoff	76,13
Wasserstoff	12,85
Sauerstoff	11,02
	100.

Allein Redtenbacher giebt auch an, daß sein Aether der Stearinsäure bei  $30^{\circ}$ — $31^{\circ}$  C. schmelze, und daß er eine nicht sehr harte Masse bilde, während der von mir untersuchte erst bei  $33^{\circ},7$  C. flüssig wurde, sehr hart und spröde war. Vielleicht war der von jenem dargestellte noch nicht ganz rein.

Aus dieser Untersuchung folgt, daß die Stearinsäure, deren Schmelzpunkt nicht bei  $70^{\circ}$  C., sondern bei  $69^{\circ},1$ — $69^{\circ},2$  C. liegt, nach der Formel  $C^{36}H^{36}O^4$  zusammengesetzt ist, und daß diese Säure, wie die übrigen fetten Säuren, eine einbasische Säure ist, indem sie, wenn sie

sich mit Basen verbindet, 1 Atom Wasser abgibt. Ihre theoretische Formel ist daher  $C^{36}H^{35}O^3 + H$ , und das Atomgewicht der hypothetischen wasserfreien Säure 3437,5 ( $O=100$ ) oder 275 ( $H=1$ ).

Diese Säure, die Stearinsäure, bildete also den Hauptbestandtheil der drei ersten Säureportionen, welche durch partielle Fällung der alkoholischen Lösung der aus dem Hammeltalg durch Verseifung erhaltenen Säuremasse erhalten worden waren.

Die vierte Portion, welche bei  $55^{\circ},3$  C. schmolz und beim Erstarren schöne, große Blätter bildete, wurde durch essigsaure Baryterde nochmals in zwei Theile gesondert. Der Theil, welcher mit Baryt verbunden niederfiel, lieferte durch Kochen mit verdünnter Salzsäure eine bei  $57^{\circ},5$  C. schmelzende nicht krystallinisch erstarrende Säure, die durch einmalige Umkrystallisation ihren Schmelzpunkt auf  $67^{\circ}$  C. erhöhte. Nochmaliges Umkrystallisiren lieferte reine Stearinsäure.

Als die Säure die in der Alkohollösung enthalten war, daraus wieder dargestellt wurde, fand sich, daß sie bei  $54^{\circ},5$  C. schmolz, nicht krystallinisch erstarrte, und erst nach einmaligem Umkrystallisiren wieder das Ansehen der Anthropinsäure annahm, durch vielfach wiederholtes Umkrystallisiren wurde aber endlich auch hieraus Stearinsäure erhalten. In den alkoholischen Flüssigkeiten, aus welchen die Stearinsäure herauskrystallisirt war, mußte also die Anthropinsäure enthalten seyn.

Da ich jedoch hoffte in der fünften Portion der Säuren des Hammelfetts noch mehr Anthropinsäure zu finden, so schritt ich zuerst zur näheren Untersuchung dieser bei  $56^{\circ},7$  C. schmelzenden Portion. Bei der partiellen Fällung derselben durch essigsaure Baryterde wurde ein Barytsalz gewonnen, welches, durch Salzsäure zersetzt, eine bei  $55^{\circ},3$  C. schmelzende Säure lieferte, die nach einmaligem Umkrystallisiren das Ansehen der Anthropinsäure erhielt, indem sich der Schmelzpunkt auf  $55^{\circ},7$  C. erhöhte. Beim ferneren Umkrystallisiren stieg aber der Schmelzpunkt bis

auf  $58^{\circ}$  C., wobei denn gleichzeitig die blättrige Krystallisation sich verlor. Der Schmelzpunkt hätte durch ferneres Umkrystallisiren ohne Zweifel noch höher gesteigert werden können, wenn nicht die geringe Menge der endlich rückständigen Säure fernere Versuche verboten hätte. Die in der alkoholischen Flüssigkeit enthaltene Säure gab beim Umkrystallisiren zunächst eine bei  $59^{\circ},5$  C. schmelzende, nadelförmig erstarrende Säure, die aber durch noch mehrmals wiederholte Umkrystallisation eine kleine Menge reiner Palmitinsäure gab.

Um nun zunächst die Anthropinsäure zu gewinnen, mischte ich die alkoholischen Lösungen der vierten und fünften Portion, welche sie nach den bisher angestellten Versuchen hauptsächlich enthalten mußten, zusammen, und theilte sie durch partielle Fällung mit essigsaurer Baryterde in vier Portionen, doch so, daß die beiden zuerst gefällten unverhältnißmäßig geringere Mengen Säure enthielten, als die beiden letzten. Hierdurch hoffte ich die Stearinsäure besser zu entfernen, als wenn ich statt dessen eine größere Portion Säure auf einmal gefällt hätte. Diese beiden Säuremengen, die nicht krystallinisch erstarrten, lieferten, obgleich sie beide bei  $56^{\circ},5$  C. schmolzen, beim Umkrystallisiren ziemlich bald reine Stearinsäure, die zweite Portion etwas schwieriger, als die erste. Die dritte Portion krystallisirte blättrig und erschien ganz wie reine Anthropinsäure. Auch lag ihr Schmelzpunkt bei  $56^{\circ}$  C. Dennoch ging sie beim ferneren Umkrystallisiren allmählig in eine nicht mehr krystallinisch erstarrende Säure über, die endlich eine geringe Menge reiner Stearinsäure lieferte. Die vierte Portion endlich, deren Schmelzpunkt bei  $57^{\circ},5$  C. lag, gab nach hinreichend häufigem Umkrystallisiren eine in Nadeln erstarrende, bei  $60^{\circ}$  C. schmelzende Säure, die ich für reine Margarinsäure hielt, weil sie alle Eigenschaften dieser Säure besaß.

Nach diesen Versuchen mußte die Anthropinsäure in denjenigen alkoholischen Lösungen der drei ersten Portionen, welche bei der letzterwähnten Scheidung erhalten wor-

den waren, enthalten seyn, aus welchem die Stearinsäure sich abgeschieden hatte. Ich mischte daher alle diese Lösungen zusammen, und schied sie nochmals ganz genau auf dieselbe Weise in vier Portionen. Der Schmelzpunkt der drei ersten Portionen war wieder ganz nahe gleich. Die erste schmolz bei  $55^{\circ},5$  C., die zweite und dritte bei  $55^{\circ}$  C., die vierte dagegen wurde erst bei  $58^{\circ}$  C. flüssig. Nur die dritte Portion erschien wie die Anthropinsäure krystallisirt. Die beiden ersten lieferten wieder nach mehrfachem Umkrystallisiren reine Stearinsäure, und auch aus der dritten Portion wurde endlich, freilich viel schwieriger, diese Säure gewonnen, während die vierte Portion durch dieselbe Operation wieder dieselbe in Nadeln krystallisirende, bei  $60^{\circ}$  C. schmelzende Säure, also Margarinsäure, gab.

Um nun endlich der Anthropinsäure habhaft zu werden, unterwarf ich die alkoholischen Lösungen der drei ersten Portionen, aus welchen die Stearinsäure abgeschieden worden war, nochmals ganz derselben Scheidung. Die hierbei beobachteten Erscheinungen waren aber genau dieselben, wie bei den früheren Versuchen, so dafs auch hier keine reine Anthropinsäure, wohl aber Stearinsäure und Margarinsäure erhalten werden konnte. Die Menge der Säure war dabei so eingeschmolzen, dafs ich auf fernere Versuche in derselben Weise verzichten mußte.

Diese Resultate meiner Versuche brachten mich endlich auf den Gedanken, dafs die Anthropinsäure ungeachtet ihrer grofsen Fähigkeit zu krystallisiren, ein Gemenge von Stearinsäure und Margarinsäure seyn möchte. Die aus dem Menschenfett früher von mir erhaltene Menge dieser Säure war so gering gewesen, dafs ich sie nicht mehr aus Alkohol umkrystallisiren konnte, ohne fürchten zu müssen, endlich nur so wenig der Säure übrig zu behalten, dafs eine Untersuchung derselben unmöglich würde. Bei der partiellen Fällung aber hatte sie zwei Säureportionen gegeben, welche nahe gleichen Schmelzpunkt besaßen und zwar denselben, welcher der Säure zukam, aus der diese

beiden Säureportionen erhalten worden waren. Meine jetzigen Versuche deuten darauf hin, daß die bei Scheidung der vermeintlichen Anthropinsäure erhaltenen Säureportionen wirklich nahe gleiche Schmelzpunkte besitzen können, ohne doch gleich zusammengesetzt zu seyn. Diefs wird dann noch leichter der Fall seyn können, wenn man, wie ich diels bei jenem Versuch mit der Anthropinsäure aus dem Menschenfett gethan habe, nicht vier, sondern nur zwei Portionen durch partielle Fällung daraus darstellt. Auf diese Eigenschaft der Anthropinsäure, durch partielle Fällung zwei Säureportionen von dem Schmelzpunkt der Anthropinsäure selbst zu liefern, und auf die eigenthümliche Krystallisirbarkeit der Anthropinsäure gestützt, hatte ich ihre Eigenthümlichkeit behauptet. Hätte ich jene Anthropinsäure aus dem Menschenfett häufiger umkrystallisirt, so würde ich ihre Unreinheit sofort erkannt haben. Daran hinderte mich aber, wie gesagt, die geringe Menge der mir zu Gebote stehenden Säure.

Um mich aber mit Bestimmtheit zu überzeugen, daß wirklich die Anthropinsäure ein Gemenge von Stearinsäure und Margarinsäure sey, schmelzte ich allmählig erstere Säure in verschiedenen Verhältnissen mit Margarinsäure zusammen. Ich fand in der That, daß anfänglich beim Zusatz von wenig Stearinsäure die Nadelform der Margarinsäure weniger deutlich wurde, und endlich gänzlich verschwand, so daß nun die Masse ganz unkrystallinisch erschien. Beim Zusatz von mehr Stearinsäure traten zuerst auf der erstarrten Masse glänzende Stellen hervor, die bei fortgesetztem Zusatz von Stearinsäure in glänzende Blätter übergingen, und als etwa auf 11 Theile Margarinsäure 6 Theile Stearinsäure in dem Gemisch enthalten waren, erschien es nach dem Erstarren durchaus wie die Säure, die ich Anthropinsäure genannt hatte. Auch lag der Schmelzpunkt bei  $56^{\circ},3$  C. wie der dieser Säure. Hieraus geht entschieden hervor, daß die vermeintliche reine Anthropinsäure nichts anderes ist, als ein Gemisch von Stearinsäure mit einer anderen Säure. Die Versuche scheinen darzuthun, daß



diese andere Säure Margarinsäure ist. Der Verfolg dieser Abhandlung wird jedoch lehren, daß auch die Margarinsäure als ein Gemisch von Stearinsäure mit einer anderen Säure betrachtet werden muß, und daß daher diese andere Säure, die Palmitinsäure, mit verschiedenen Mengen Stearinsäure gemischt, die Margarinsäure sowohl, wie die Anthropinsäure constituirt.

Mischt man nämlich etwa 7 Theile Palmitinsäure mit 5 Theilen Stearinsäure, so bekommt man ein Säuregemisch, welches in allen Eigenschaften, namentlich in der Art zu krystallisiren, wenn es aus dem geschmolzenen Zustande in den festen übergeht, und im Schmelzpunkt, der bei  $56^{\circ},3$  C. liegt, mit der Anthropinsäure übereinstimmt. Als ich nun bedachte, daß ich oft beim sehr anhaltenden Umkrystallisiren in Nadeln krystallisirender Säuren endlich Palmitinsäure erhalten hatte, daß, um Stearinsäure in Anthropinsäure umzuwandeln, mehr Palmitinsäure als Margarinsäure erforderlich ist, und daß bei der partiellen Fällung gerade diejenigen Säureportionen, welche weniger Stearinsäure enthalten mußten, um beim Umkrystallisiren diese Säure liefern zu können, es waren, welche Margarinsäure lieferten, die von Stearinsäure freisten aber Palmitinsäure gaben, konnte ich mich der Vermuthung nicht mehr erwehren, die Margarinsäure, d. h. die bei  $60^{\circ}$  C. schmelzende in Nadelform erstarrende Säure, müsse auch ein Gemenge von Stearinsäure mit Palmitinsäure seyn, aber weniger von ersterer Säure enthalten, als die Anthropinsäure.

Directe Versuche haben diese Ansicht vollkommen bestätigt. Als ich etwa 10 Theile Palmitinsäure mit einem Theil Stearinsäure zusammenschmelzte, erhielt ich eine Mischung, welche *alle Eigenschaften* der Margarinsäure besaß, namentlich bei  $60^{\circ}$  C. schmolz und beim Erstarren in Nadelform anschoß. Diese so künstlich erzeugte Margarinsäure gab, als sie mit noch ebenso viel Stearinsäure, als sie schon enthielt, zusammengeschmolzt wurde, eine nicht mehr in Nadeln erstarrende Säure, deren Oberfläche

vollkommen matt und unkrystallinisch erschien. Als noch mehr Stearinsäure hinzugesetzt wurde, erniedrigte sich ihr Schmelzpunkt immer mehr, und endlich erhielt sie, als er anfang sich wieder zu erhöhen, ganz das Ansehen der Anthropinsäure. Ich habe so Mischungen von  $54^{\circ},5$  C. Schmelzpunkt erhalten. Dieser Versuch ist mit Palmitinsäure und Stearinsäure von verschiedenem Ursprung so oft wiederholt worden, dafs ich ihn nicht mehr bezweifeln kann.

Um aber jeden Zweifel zu heben, habe ich endlich die vermeintliche reine Margarinsäure der partiellen Fällung durch essigsaure Baryterde unterworfen. Ich erhielt so zwei Säureportionen, die bei ganz verschiedenen Temperaturen flüssig wurden. Die aus den erhaltenen Niederschlag dargestellte schmolz schon bei  $57^{\circ},5$  C., und erstarrte gänzlich unkrystallinisch. Sie war offenbar ein Gemisch von Palmitinsäure mit Stearinsäure, in dem mehr letzterer Säure enthalten war, als in der Margarinsäure. Die im Alkohol gelöst gebliebene Portion schmolz bei  $60^{\circ},3$  C. erstarrte zwar noch in Nadeln, lieferte aber nach mehrfachem Umkrystallisiren eine Säure, die bei  $61^{\circ},5$  C. flüssig wurde, und nicht mehr in deutlichen Nadeln anschofs. Die Menge dieser Säure war zu gering, als dafs ich sie nochmals hätte umkrystallisiren können. Wäre diefs möglich gewesen, so würde ich ohne Zweifel endlich reine Palmitinsäure erhalten haben.

Aus diesen Versuchen geht also mit Entschiedenheit hervor, dafs auch die Margarinsäure ein Gemisch zweier Säuren ist, der Palmitinsäure und der Stearinsäure, dafs sie aber viel weniger von letzterer Säure enthält, als die Anthropinsäure.

Dafs man der Margarinsäure die Formel  $C^{34}H^{34}O^4$  zugeschrieben hat, erklärt sich ganz einfach daraus, dafs sie ein Gemenge der beiden Säuren ist, denen die Formeln  $C^{36}H^{36}O^4$  (Stearinsäure) und  $C^{32}H^{32}O^4$  (Palmitinsäure) angehören. Aus den Eigenschaften der Stearinsäure und Palmitinsäure läfst es sich ferner ableiten, dafs man da, wo die Stearinsäure in einiger Menge vorhanden war, nicht die Gegenwart der Palmitinsäure erkannte,

vielmehr die Gegenwart der Margarinsäure behauptete. Da nämlich die Stearinsäure in kaltem Alkohol viel schwerer löslich ist, als die Palmitinsäure, so löst sich erstere, wenn ihre Menge nicht sehr gering ist, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gar nicht davon scheiden. Man erhielt endlich eine in Nadeln krystallisirende Säure, die man für eine reine Säure, Margarinsäure, hielt, weil sie so ausgezeichnet krystallisirte und weil man ihren Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht mehr erhöhen konnte. Hätte man sie der Scheidung durch partielle Fällung unterworfen, so würde man sich von ihrer Unreinheit leicht überzeugt haben.

Es bleibt mir nun noch zu erklären, wie es kommt, daß Gemische zweier Säuren beim Erstarren auf so ausgezeichnete Weise krystallisiren können, während jede für sich im reinen Zustande nur perlmutterartig glänzende Massen bildet.

Schon Gottlieb <sup>1)</sup> hat gefunden, und aus dem Vorhergehenden geht es gleichfalls hervor, daß Mischungen von Stearinsäure mit Margarinsäure oder vielmehr, da diese Säure auch nur ein Gemisch ist, mit Palmitinsäure einen weit niedrigeren Schmelzpunkt besitzen können, als selbst die Säure, welche von den die Mischung constituirenden Säuren im reinen Zustande den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt. Gehen wir von dem Gemisch aus, welches den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, der nach meinen Versuchen etwa bei  $54^{\circ},5$  C. liegen mag, und fügen wir zu demselben allmählig Palmitinsäure, so erstarrt die Mischung in Nadeln, wenn sie den Schmelzpunkt von etwa  $60^{\circ}$  C. erreicht hat. Setzen wir umgekehrt Stearinsäure hinzu, so erstarrt sie in großen Blättern, wenn sie bei  $56^{\circ} - 56^{\circ},5$  C. flüssig wird. Wir dürfen daher jene bei  $54^{\circ},5$  C. erstarrende Säure als ein Lösungsmittel betrachten, welche Stearinsäure und Palmitinsäure bei einer Temperatur aufzulösen vermag, welche etwas über ihrem Schmelzpunkt liegt. Beim allmählichen Abkühlen dieser Mi-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, S. 36. \*

sungen wird demnach die überschüssige Stearinsäure oder Palmitinsäure fest werden, während jenes Lösungsmittel noch flüssig bleibt. Diese Säuren müssen daher aus demselben auf eine ähnliche Weise anschießen, wie aus anderen Lösungsmitteln. In der That krystallisirt die Stearinsäure aus Alkohol in breiten Blättern, die Palmitinsäure in Nadeln, gerade ebenso also, wie diese Säuren, Anthropinsäure und Margarinsäure bildend, aus dem bei  $54^{\circ},5$  C. schmelzenden Gemisch ihrer selbst anschießen.

Aus dem, was ich bisher auseinandergesetzt, geht eigentlich schon hervor, daß in den festen, fetten Säuren des Hammeltalgs Palmitinsäure enthalten seyn muß. Auch habe ich schon angeführt, daß der eine Theil der fünften Säureportion durch Umkrystallisiren reine Palmitinsäure, freilich nur in geringer Menge, geliefert hatte. Die größte Masse derselben erhielt ich aber erst durch diese Operation aus der sechsten und letzten Portion der festen fetten Säuren des Hammeltalgs, die durch Fällung der Alkohollösung, aus der die fünf ersten Portionen abgeschieden worden waren, mit Ammoniak und Chlorbaryum und Zersetzen des erhaltenen Niederschlags durch Salzsäure erhalten worden war.

Daß diese Säure wirklich Palmitinsäure war, zeigten ihre Eigenschaften. Sie waren der aus Menschenfett erhaltenen vollkommen gleich. Namentlich erstarrte die Säure in perlmutterglänzenden schuppigen Massen und schmolz bei  $62^{\circ}$  C. Endlich stimmte auch ihre Zusammensetzung mit der Formel  $C^{32}H^{52}O^4$  vollkommen überein.

I. 0,2177 Grm. der Säure lieferten 0,5963 Grm. Kohlensäure und 0,245 Grm. Wasser.

II. 0,2488 Grm. gaben 0,683 Grm. Kohlensäure und 0,2803 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	74,70	74,87	75,00	32 C
Wasserstoff	12,50	12,52	12,50	32 H
Sauerstoff	12,80	12,61	12,50	4 O
	100.	100.	100.	

Der feste Theil des Hammelfetts besteht also nach dieser Untersuchung wesentlich aus zwei Glycerin enthaltenen Fetten, aus denen durch Verseifung neben Glycerin Stearinsäure und Palmitinsäure entstehen, die daher Stearin und Palmitin genannt werden müssen.

Die Resultate dieser Untersuchung lassen nun auch einen Rückschluss zu auf die Zusammensetzung des festen Theils des Menschenfetts. Dieser sollte nach meiner früheren Untersuchung desselben aus vier festen Fetten bestehen, aus Stearophanin, Anthropin, Margarin und Palmitin; denn ich glaubte daraus vier chemisch reine, feste, fette Säuren dargestellt zu haben, die Stearophansäure, Anthropinsäure, Margarinsäure und Palmitinsäure. Vorliegende Arbeit weist nach, dass die Anthropinsäure und Margarinsäure Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure sind. Es existirt also weder Anthropin noch Margarin. Die Stearophansäure des Menschenfetts ist aber nichts anders als Stearinsäure. Ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung stimmen ganz mit denen der Stearinsäure aus dem Hammeltalg überein. Der feste Theil des Menschenfetts besteht demnach ebenfalls aus Stearin und Palmitin. Er ist ebenso zusammengesetzt wie der feste Theil des Hammeltalgs, nur ist in diesem die Menge des Stearins, in jenem die des Palmitins stark vorherrschend.

Auch die Zusammensetzung des Wallraths ist wie diese Untersuchung nachweist, nicht die, welche ich ihr in meiner Arbeit <sup>1)</sup> über den Wallrath beilegte. Denn die Margarinsäure, welche ich daraus erhalten zu haben glaubte, war ebenfalls noch ein Gemenge von viel Palmitinsäure und wenig Stearinsäure, und die bei mehr als 62° C. schmelzende Säure, die ich nicht im reinen Zustande gewinnen konnte, war deshalb nichts anderes als Stearinsäure.

Der Wallrath besteht daher nur aus fünf Verbindungen des Aethals, die man Stearäthol, Palmäthol, Cetäthol, Myristäthol und Cocäthol nennen kann.

Ich habe indessen in meiner Arbeit über den Wall-

1) Pogg. Ann. Bd. 8, S. 21\* und S. 267\*.

rath schon angedeutet, dafs das Aethal nicht eine reine Substanz ist, sondern eine Mischung von mindestens zwei Aethalkörpern, denn die aus ihnen durch Einwirkung von kaustischem Kali unter Wasserstoffentwicklung entstehende Säure konnte, wie ich diess dort ausführlich berichtet habe, in zwei bei ganz verschiedener Temperatur schmelzende Säureportionen zerlegt werden.

Ich will jetzt die Resultate mittheilen, welche meine Untersuchung einer etwas gröfseren Menge der auf die angegebene Weise aus dem Aethal erhaltenen Säure gegeben hat.

Die Säure wurde genau nach der von Dumas und Stafs <sup>1)</sup> beschriebenen Methode aus dem Aethal dargestellt, nur mufste die Temperatur auf  $263^{\circ}$ — $275^{\circ}$  C. erhöht werden, wenn die Wasserstoffentwicklung und somit die Umwandlung des Aethals in die entsprechenden Säuren mit der Schnelligkeit vor sich gehen sollte, wie sie diese Chemiker beschreiben. Offenbar sind die  $210^{\circ}$ — $220^{\circ}$ , die Dumas und Stafs vorschreiben, Réaumur'sche Grade, obgleich die übrigen thermometrischen Angaben in dem citirten Aufsatz auf die Scale von Celsius zu beziehen sind.

Die aus der so erhaltenen Kaliseife abgeschiedene Säure wurde dadurch vom unzersetzten Aethal getrennt, dafs sie in Barytsalz umgewandelt und diese Verbindung mit Aether ausgewaschen wurde. Die aus dem Barytsalz durch verdünnte Salzsäure wieder getrennte Säure schmolz bei  $54^{\circ}$  C. und lieferte bei der partiellen Fällung mit essigsaurer Baryterde zuerst eine bei  $55^{\circ},5$  C., dann eine bei  $54^{\circ}$  C. und endlich eine dritte bei  $58^{\circ},7$  C. schmelzende Säureportion. Die erste dieser drei Säureportionen wurde von Neuem dieser Scheidungsmethode unterworfen. Die aus dem Niederschlag erhaltenen Säure schmolz bei  $58^{\circ},5$  C., und erhielt durch zweimaliges Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von  $64^{\circ},5$  C. Die in der Alkohollösung gebliebene Säure schmolz bei  $54^{\circ},5$  C. und wurde mit der Säure, die

1) Ann. der Pharm. Bd. 35, S. 139. \*

aus dem durch partielle Fällung der zweiten Säureportion erhaltenen Barytsalze gewonnen wurde und deren Schmelzpunkt bei  $55^{\circ},5$  lag, zusammen in Alkohol gelöst und umkrystallisirt. Die so gewonnene Säure schmolz bei  $56^{\circ},3$  C. und erstarrte in schönen, glänzenden Blättern, wurde aber bei nochmaligem Umkrystallisiren unkrystallinisch, indem ihr Schmelzpunkt auf  $57^{\circ},7$  C. stieg. Sie verhielt sich ganz wie die vermeintliche reine Anthropinsäure. Endlich die bei der partiellen Fällung der zweiten Portion der aus dem Aethyl erhaltenen Säuren in der Alkohollösung gebliebene, bei  $56^{\circ},5$  C. schmelzende Säure wurde mit der dritten bei  $58^{\circ},7$  C. schmelzenden Portion vereinigt und umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt stieg dadurch sogleich auf  $60^{\circ}$  C., und die so gewonnene Säure erstarrte in schönen langen Nadeln. Beim nochmaligen Umkrystallisiren stieg ihr Schmelzpunkt auf  $61^{\circ}$  C., ohne dafs sie die Eigenschaft in Nadeln zu krystallisiren ganz verloren hätte. Durch ferneres Umkrystallisiren hätte ich ohne Zweifel reine Palmitinsäure erhalten. Die geringe Menge der so endlich übrig bleibenden Säure erlaubte jedoch nicht diese Operation zu wiederholen.

Die Säuren, welche sich aus dem Aethyl durch Einwirkung von Kali-Kalk bilden, sind also dieselben, welche durch Verseifung des festen Theils des Menschenfetts und des Hammeltalgs erzeugt werden, und welche auch neben Cetinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure aus dem Wallrath bei dieser Operation entstehen. Sie bestehen aus Stearinsäure und Palmitinsäure. Diese aber waltet gegen jene bedeutend vor.

Wenn nun aus dem Aethyl durch Einwirkung von Kali-kalk eine Säure entsteht, die mehr als 32 Atome Kohlenstoff in einem Aequivalent enthält, so mufs auch in dem Aethyl ein Körper mit gröfserem Kohlenstoffgehalt, als man dieser Substanz gewöhnlich zuschreibt, enthalten seyn. Die Palmitinsäure entsteht auf sehr einfache Weise aus dem Aethyl dadurch, dafs dieses 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Kali aufnimmt und dagegen 3 Atome Wasserstoff

in Gasform abgibt. Folgende Formel erläutert diese Zersetzung:



Wenn die Stearinsäure, die aus dem Aethal durch Kalikalk entsteht, auf dieselbe Weise wie die Palmitinsäure aus einem ähnlichen Aethalkörper entsteht, woran wohl kaum zu zweifeln, so muß in dem Aethal neben jenem aus  $C^{32}H^{34}O^2$  bestehenden Körper noch ein anderer enthalten seyn, der aus  $C^{36}H^{38}O^2$  besteht. Aus diesem kann nämlich auf folgende Weise Stearinsäure entstehen.



Ich schlage vor, für jenen den Namen Aethal beizubehalten, diesen aber Stethal zu nennen. Wie jener als Cetyloxydhydrat betrachtet werden kann, so dieser als Stethyloxydhydrat. Dem Radical Stethyl würde die Formel  $C^{36}H^{37}$  zukommen.

Wenn man nun annimmt, jede der fünf Säuren, welche bei der Verseifung des Wallraths entstehen, sey mit jedem dieser beiden Körper verbunden in dem Wallrath enthalten, so besteht derselbe, abgesehen von den in geringer Menge darin enthaltenen Körpern, aus zehn Substanzen, nämlich aus

- 1) Stearinsaurem Stethyloxyd =  $C^{36}H^{35}O^3 + C^{36}H^{37}O$
- 2) Palmitinsaurem Stethyloxyd =  $C^{32}H^{31}O^3 + C^{36}H^{37}O$
- 3) Cetinsaurem Stethyloxyd =  $C^{30}H^{29}O^3 + C^{36}H^{37}O$
- 4) Myristinsaurem Stethyloxyd =  $C^{28}H^{27}O^3 + C^{36}H^{37}O$
- 5) Cocinsaurem Stethyloxyd =  $C^{26}H^{25}O^3 + C^{36}H^{37}O$
- 6) Stearinsaurem Cethyloxyd =  $C^{36}H^{35}O^3 + C^{32}H^{33}O$
- 7) Palmitinsaurem Cethyloxyd =  $C^{32}H^{31}O^3 + C^{32}H^{33}O$
- 8) Cetinsaurem Cethyloxyd =  $C^{30}H^{29}O^3 + C^{32}H^{33}O$
- 9) Myristinsaurem Cethyloxyd =  $C^{28}H^{27}O^3 + C^{32}H^{33}O$
- 10) Cocinsaurem Cethyloxyd =  $C^{26}H^{25}O^3 + C^{32}H^{33}O$ .

Da aber die Menge der Stearinsäure in dem aus dem unreinen Aethal erzeugten Säuregemisch nur gering ist, so ist auch die Menge des Stethals in dem unreinen Aethalkörper nur gering und somit ebenfalls die Menge der Stethal-



thylverbindungen im Wallrath viel geringer, als die der Aethylverbindungen. Die Analysen des unreinen Aethyls können auch nicht wesentlich von der Formel  $C^{12}H^{34}O^2$  abweichende Zahlen liefern, obgleich ein Körper von der Formel  $C^{16}H^{38}O^2$  darin enthalten ist. Denn die geringe Menge Stethyl in demselben erhöht den Kohlenstoff desselben nur um ein Unbedeutendes. Zum Vergleich werde ich hier die theoretische Zusammensetzung des Aethyls, des Stethyls und einer Mischung von zwei Theilen des ersten mit einem Theil des letzteren nebeneinander stellen.

	Aethyl.	Stethyl.	2 Th. Aethyl u. 1 Th. Stethyl.
Kohlenstoff	79,34	80,00	79,58
Wasserstoff	14,05	14,07	14,06
Sauerstoff	6,61	5,93	6,36
	100.	100.	100.

Der Unterschied der Zusammensetzung des zuletzt erwähnten Gemisches und der des Aethyls ist so gering, daß er durch die Elementaranalyse unmöglich ermittelt werden kann.

Schließlich erlaube ich mir die Resultate dieser Arbeit noch einmal in wenigen Sätzen zusammenzufassen.

1) Der flüssige Theil des Hammeltalgs ist ebenso zusammengesetzt, wie der entsprechende Theil des Menschenfetts. Er besteht im Wesentlichen aus Olein, enthält aber außerdem noch ein anderes flüssiges Fett in geringer Menge, welches bei der Verseifung eine flüssige, ein niedrigeres Atomgewicht als die Oelsäure besitzende Säure liefert.

2) Der fette Theil des Hammeltalgs besteht aus Stearin und Palmitin, bei der Verseifung desselben entsteht nur Stearinsäure und Palmitinsäure.

3) Die Zusammensetzung der Stearinsäure wird nicht durch die Formel  $C^{18}H^{36}O^2 + 2H$ , sondern durch  $C^{18}H^{35}O^2 + H$  ausgedrückt.

4) Das Stearinsäure Natron besteht aus  $C^{18}H^{35}O^2 Na$ .

5) Das stearinsäure Kupferoxyd besteht aus  $C^{18}H^{35}O^2 Cu$ .

6) Das stearinsäure Silberoxyd besteht aus  $C^{36}H^{35}O^3Ag$ .

7) Das stearinsäure Bleioxyd besteht aus  $C^{36}H^{35}O^3Pb$ .

8) Die stearinsäure Talkerde besteht aus  $C^{36}H^{35}O^3Mg$ .

9) Die stearinsäure Baryterde besteht aus  $C^{36}H^{35}O^3Ba$ .

10) Der Stearinsäureäther ist nicht eine saure Verbindung, sondern besteht aus  $C^{36}H^{35}O^3 + C^4H^5O$ .

11) Die Anthropinsäure ist ein Gemenge von etwa 7 Theilen Palmitinsäure und 5 Theilen Stearinsäure.

12) Die Margarinsäure ist ein Gemenge von etwa 10 Theilen Palmitinsäure mit einem Theil Stearinsäure.

13) Auch der feste Theil des Menschenfetts besteht nur aus zwei Fetten, aus Stearin und Palmitin. In diesem Fett waltet das Palmitin stark vor, während das Stearin die Hauptmasse des Hammeltalgs ausmacht.

14) In den Verseifungsproducten des Wallraths ist weder Stearophansäure noch Margarinsäure enthalten. Die dadurch entstehenden Säuren bestehen aus einem Gemisch von Stearinsäure, Palmitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure.

15) Das vermeintlich reine Aethal besteht aus einem Gemisch zweier zur Alkoholreihe gehörigen Substanzen, dem Aethal und dem Stethal (Cethyloxydhydrat und Stethyloxydhydrat).

16) Das Aethal besteht aus  $C^{32}H^{33}O + H$ .

17) Das Stethal besteht aus  $C^{36}H^{37}O + H$ .

18) Der Wallrath besteht aus den Verbindungen des Cetyloxyds und Stethyloxyds mit Stearinsäure, Palmitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure.

#### Nachschrift.

Als vorgedruckter Aufsatz schon längst an die Redaction dieser Annalen abgesendet war, kam mir eine Arbeit von

W. Crowder (*Philos. magaz. fourth ser. Vol. IV p. 21*) über die fette Säure von *Cocculus indicus* in die Hände, in welcher nachgewiesen wird, daß die darin enthaltene Säure, welche von Francis Stearophansäure genannt worden ist (Crowder nennt sie Bassinsäure) genau die Zusammensetzung hat, welche von mir für die aus dem Hammelfett dargestellte Stearinsäure festgestellt worden ist.

Nur zwei Umstände machen die Identität der Stearinsäure und Stearophansäure noch zweifelhaft. Crowder fand nämlich bei den meisten Analysen der fetten Säure aus den Kokkelskörnern einige zehntel Procente mehr Kohlenstoff als der Formel  $C^{36}H^{55}O^3 + H$  entspricht, und auch den Wasserstoffgehalt ergaben die Analysen stets viel zu hoch. Dieß erklärt sich aber leicht dadurch, einmal, daß der zu den Analysen angewendete oxydirende Körper nahe zu kalt mit der zu verbrennenden Substanz gemischt wurde, dann dadurch, daß dieser Körper (Kupferoxyd oder chromsaures Kali) mit chloresauerm Kali gemengt angewendet wurde. Der somit den Kaliapparat und das Chlorcalciumrohr füllende Sauerstoff mußte diese Apparate um mehrere Milligramme zu schwer machen. Der andere Umstand, welcher der Identität jener beiden Säuren entgegen zu seyn scheint, ist der, daß, so genau auch sonst die Eigenschaften der Stearophansäure, wie sie Crowder angiebt, mit denen der von mir aus dem Hammeltalg dargestellten Stearinsäure übereinstimmen, ihr Schmelzpunkt doch um  $1^{\circ},3$  C. verschieden zu seyn scheint. Ich fand  $69^{\circ},2$  C. und Crowder  $159^{\circ}$  F., d. i.  $70^{\circ},5$  C. Allein eine Differenz von  $1^{\circ},3$  C. ist so gering, daß sie durch die verschiedene Methode der Schmelzpunktsbestimmung, oder durch unvollkommene Uebereinstimmung der dazu angewendeten Thermometer erklärt werden dürfte. Ich pflege mich zu der Schmelzpunktsbestimmung der Fette und fetten Säuren der Methode zu bedienen, nach welcher ein Minimum derselben in ein möglichst feines, möglichst dünnwandiges Capillarrohr eingesogen und in Wasser neben

einem Thermometer so aufgehängt wird, daß Capillarrohr und Kugel des Thermometers sich unmittelbar berühren. Wenn nun das Wasser sehr allmähig erhitzt wird, so schmilzt meist zuerst der Theil der im Capillarrohr eingeschlossenen fetten Substanz, welcher die Thermometerkugel nicht berührt, und zuletzt wird der unmittelbar diese berührende Theil durchsichtig. Im Moment, wo dies geschieht, wird die Temperatur des Thermometers abgelesen. Sie ist gleich dem Schmelzpunkt des untersuchten Fettes. Man kann nach dieser Methode den Schmelzpunkt mit Sicherheit bis  $0^{\circ},2\text{ C.}$ , ja bei einiger Sorgfalt bis  $0^{\circ},1\text{ C.}$  bestimmen.

Das Thermometer, dessen ich mich bediene, ist von Ch. F. Geisler in Igelshieb (bei Wallendorf und Coburg) angefertigt. Es hat den Vorzug, daß sein Quecksilbergefaß sehr geringe Dimensionen hat (es ist nur 10 Millim. lang und 4 Millim. dick) und daß demnach das Quecksilber sehr schnell die Temperatur des umgebenden Mediums annimmt. Dessen ungeachtet ist die Scale desselben in  $\frac{1}{5}$  Grade getheilt und die Entfernung der Theilstiche von einander ist dennoch so groß, daß man  $\frac{1}{10}$  eines Grades noch recht gut mit bloßem Auge schätzen kann. Den Kochpunkt und den Schmelzpunkt des Instruments habe ich selbst controlirt und vollkommen richtig gefunden. Ob das Thermometerrohr desselben allenthalben vollkommen gleich im Kaliber ist, konnte ich nicht untersuchen, da es nicht möglich war, einen Theil der Quecksilbersäule von der ganzen Masse desselben loszutrennen. Für die Güte des Instruments in dieser Beziehung bürgt aber einmal der ausgezeichnete Mechaniker, der es verfertigt hat, anderer Seits der Umstand, daß es mit zwei vorzüglichen Psychrometer-Thermometer von Greiner bis auf  $0^{\circ},1\text{ C.}$  übereinstimmte.

Ich darf voraussetzen, daß die geringe Differenz im Schmelzpunkt der Säure aus dem Hammelfett und der aus den Kokkelskörnern, die auf die angegebene Weise leicht ihre Erklärung findet, niemand veranlassen wird, die Verschiedenheit desselben zu behaupten. Es ist daher als aus-

gemacht zu betrachten, daß diese beiden Säuren identisch sind, daß die fette Säure aus den Kokkelskörnern nichts anderes ist, als Stearinsäure. Auch die aus dem Oele von *Bassia latifolia* von Hardwick dargestellte feste fette Säure, die er unter dem Namen Bassinsäure beschreibt, ist mit der Stearinsäure identisch.

Ich habe in dem vorstehenden Aufsatze nicht erwähnt, daß schon Laurent und Gerhardt <sup>1)</sup> behauptet haben, die Stearinsäure sey anders zusammengesetzt, als man seit Redtenbacher's Arbeit glaubte, daß sie ihr aber die Formel  $C^{34}H^{34}O^4$  geben. Es ist allerdings wunderbar, daß auch die Bestimmungen des Silbergehalts des Silbersalzes von Seiten dieser Chemiker Resultate gegeben haben, welche mit dieser Formel vollkommen in Einklang stehen. Ich muß jedoch darauf aufmerksam machen, daß, wenn das Silbersalz nicht mit der äußersten Sorgfalt dargestellt wird, sich ihm leicht etwas Chlorsilber beimengen kann, welches das Gewicht des Silbers bei der Analyse erhöhen muß. Die übereinstimmenden Resultate aller meiner Analysen und Atomgewichtsbestimmungen sprechen entschieden für die Formel  $C^{36}H^{36}O^4$ . Ebenso spricht dafür der Umstand, daß zwei der Analysen von Laurent und Gerhardt den Kohlenstoffgehalt der Stearinsäure höher ergeben haben, als die Formel  $C^{34}H^{34}O^4$  verlangt.

Es sey mir erlaubt, hier noch des Grundes Erwähnung zu thun, welcher mich bewogen hat, die Säure aus dem Wallrath, welcher die Formel  $C^{26}H^{26}O^4$  zukommt, Cocinsäure zu nennen, obgleich eine neuere Arbeit von Saint-Evre <sup>2)</sup> nachzuweisen scheint, daß die Cocinsäure gleich  $C^{22}H^{22}O^4$  sey.

Die Arbeiten von Bromeis <sup>3)</sup>, Gorgey <sup>4)</sup> und Saint-Evre scheinen darzuthun, daß das Cocosnufsöl nicht stets dieselbe Zusammensetzung besitzt, daß es bei der

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 72, S. 272. \*

2) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. 20, p. 91. \*

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 277. \*

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 290. \*

Verseifung verschiedene fette Säuren liefern kann. Bromeis nennt die von ihm dargestellte, aus  $C^{26}H^{26}O^4$  bestehende Cocostalgsäure. Später ist sie Cocinsäure genannt worden. Görgey hält die von ihm erhaltene, aus  $C^{24}H^{24}O^4$  bestehende, für identisch mit der von Sthamer<sup>2)</sup> aus dem Fett der Pichurimbohnen erhaltene Pichurimalgsäure. Saint-Evre endlich nennt die Säure, welche er aus  $C^{22}H^{22}O^4$  bestehend findet, Cocinsäure, ein Name, der nur der Säure  $C^{26}H^{26}O^4$  zukommt. Es ist nicht möglich, daß ein Chemiker durch zahlreich wiederholte Analysen einer Säure von der Formel  $C^{22}H^{22}O^4$  zu der Formel  $C^{26}H^{26}H^4$  geführt werden kann, das Umgekehrte kann viel leichter geschehen. Saint-Evre meint zwar, die Säure, welche Bromeis Cocinsäure nennt, sey noch eine Mischung der Säure  $C^{22}H^{22}O^4$  mit Oelsäure gewesen. Allein ist es denkbar, daß ein solches Gemisch einen höheren Schmelzpunkt als die Säure  $C^{27}H^{22}O^4$ , nämlich  $35^\circ C$ ., besitzen könne? Gewiß nicht. Wenn man daher nicht zulassen will, daß Saint-Evre's Analysen unrichtig sind, so muß man annehmen, daß die von Bromeis und von Saint-Evre untersuchten Säuren verschiedene Stoffe waren, daß daher der Name Cocinsäure nur der Säure  $C^{26}H^{26}O^4$  zukommt, für die er zuerst bestimmt war.

Schließlich sey mir die Bemerkung gestattet, daß ich, als ich die Säure von der Formel  $C^{30}H^{30}O^4$ , welche ich aus dem Wallrath dargestellt habe, Cetinsäure nannte, übersehen habe, daß schon Walter<sup>3)</sup> eine Säure beschrieben hat, welcher diese Formel zukommt. Er erhielt dieselbe aus dem Behenöle und nannte sie deshalb Behensäure. Es ist kaum zu zweifeln, daß diese Säure mit meiner Cetin-

1) Bromeis giebt der Cocinsäure zwar die Formel  $C^{37}H^{37}O^4$ ; rechnet man aber seine Analysen nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs um, so findet man, daß seine Resultate mit der Formel  $C^{26}H^{26}O^4$  viel besser stimmen.

2) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 53, S. 390. \*

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 60, S. 271. \* *Copt. rend. T. 22, p. 1143.*

säure identisch ist. Denn nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Eigenschaften beider Säuren stimmen, so weit sie bekannt sind, fast vollkommen überein. Namentlich auch der Schmelzpunkt beider Säuren stimmt nahe zusammen. Die Behensäure schmilzt nach Walter bei  $52^{\circ} - 53^{\circ} \text{ C.}$ , die Cetinsäure bei  $53^{\circ},5 \text{ C.}$  Sind aber beide Säuren identisch, so halte ich den Namen Cetinsäure für viel passender als Behensäure, weil er einem Stoff entnommen ist, der im gewöhnlichen Leben viel bekannter ist und viel grössere Anwendung findet, als das Behenöl.

## V. Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen; von Heinrich Rose.

(Fortsetzung.)

### 6. Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit dem Kupferoxyd.

Noch leichter als bei den Verbindungen der Borsäure mit dem Bleioxyd kann bei denen dieser Säure mit dem Kupferoxyd das Wasser einen Theil der Borsäure austreiben. Die Verbindungen, welche durch Fällung mittelst des neutralen und des gewöhnlichen Borax entstehen, enthalten daher weit mehr Kupferoxyd gegen Borsäure, und es kann durch eine große Menge von Wasser, wenn die Einwirkung desselben durch eine erhöhte Temperatur unterstützt wird, endlich alle Borsäure ausgeschieden werden.

Zur Darstellung aller Verbindungen der Borsäure mit dem Kupferoxyd wurde das schwefelsaure Kupferoxyd angewandt. Die meisten, besonders die bei erhöhter Temperatur erhaltenen Niederschläge enthielten Schwefelsäure, selbst wenn sie ausgewaschen worden waren; der Was-

sergehalt der Verbindungen konnte daher durch bloßes Glühen derselben nicht bestimmt werden.

Die Untersuchung der bei 100° C. getrockneten Verbindungen, welche Hr. Weber ausführte, geschah auf folgende Weise:

Ein Theil derselben wurde mit einer gewogenen Menge ausgeglühten reinem Bleioxyds gemengt und geglüht. Die Mengung schmolz bei starker Hitze zu einer dunkelgrünen Masse. Der Gewichtsverlust gab die Menge des Wassers an.

Ein anderer Theil wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und in der Lösung vermittelt Chlorbaryums die Menge der Schwefelsäure bestimmt.

Ein dritter Theil der Verbindung wurde ebenfalls in Chlorwasserstoffsäure gelöst und aus der Auflösung das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt, das nach bekannten Methoden in Kupferoxyd verwandelt wurde. Nachdem die vom Schwefelkupfer getrennte Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt worden, wurde sie mit Fluorwasserstoffsäure versetzt, zur Trockniß abgedampft, und der Rückstand mit Schwefelsäure erhitzt. Aus dem mit kohlensaurem Ammoniak behandelten schwefelsauren Natron wurde die Menge des Natrons gefunden, und die der Borsäure aus dem Verlust berechnet.

#### 1) Fällungen vermittelt des neutralen Borax.

I. Lösungen gleicher Atomgewichte vom schwefelsauren Kupferoxyd und vom neutralen Borax in 12 Theilen kalten Wassers mit einander vermischt, gaben einen voluminösen Niederschlag von rein blauer Farbe. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt kein Kupferoxyd.

Ein Theil des Niederschlags wurde ohne ausgewaschen zu werden, zwischen Fliesspapier geprefst. Beim Trocknen hatte er keine Kohlensäure aufgenommen, die blaue Farbe desselben war aber dadurch dunkelgrün geworden, und er bildete glasartige glänzende Massen.

Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Niederschlags war folgende:



		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung
Kupferoxyd	54,23	10,94	2	54,15
Borsäure	23,92	16,45	1	23,83
Schwefelsäure	7,07	4,23	$\frac{1}{3}$	5,47
Wasser	10,47	13,07	2	12,30
Natron	4,31	1,10	$\frac{1}{3}$	4,25
	<u>100,00.</u>			<u>100,00.</u>

Aus den Untersuchungen der Verbindungen der Kohlensäure mit dem Kupferoxyd wissen wir, daß bei der Fällung desselben aus der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds sich leicht ein unlösliches basisch-schwefelsaures Kupferoxyd bildet, das sich gemeinschaftlich mit der Verbindung des kohlensauren Kupferoxyds mit dem Kupferoxydhydrat ausscheidet. Es erzeugt sich dieses basisch-schwefelsaure Salz erst durch erhöhte Temperatur, durch Einwirkung des kohlensauren Kupferoxyds auf das schwefelsaure Alkali; bei der Fällung der Verbindungen der Borsäure mit dem Kupferoxyd bildet sich dasselbe aber schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Nimmt man an, daß das Natron mit der Schwefelsäure als schwefelsaures Natron gemengt im Niederschlage enthalten ist, so bleibt noch etwas Schwefelsäure übrig, welche zu dem unlöslichen basisch-schwefelsauren Kupferoxyd gehört. Der Niederschlag besteht wesentlich aus  $5(\text{Cu}\ddot{\text{B}} + \text{H}) + 4\text{Cu}\ddot{\text{H}}$ , gemengt mit  $\text{Na}\ddot{\text{S}}$ . Etwas Kupferoxyd ist mit Schwefelsäure als basisch schwefelsaures Kupferoxyd im Niederschlage enthalten.

Der andere Theil des Niederschlags war mit kaltem Wasser ausgewaschen worden, und zwar so lange, bis das Waschwasser keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigte, und beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ. Er behielt beim Auswaschen seine blaue Farbe, enthielt aber noch Schwefelsäure, hatte aber noch Kohlensäure aufgenommen. Beim Trocknen bei  $100^\circ$  wurde er dunkelgrün, und behielt diese Farbe auch nach dem Glühen.

— Die Zusammensetzung war folgende:

		Sauerst.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kupferoxyd	67,35	13,59	7	66,93
Borsäure	16,91	11,63	2	16,83
Schwefelsäure	3,17	1,90	$\frac{1}{3}$	3,22
Wasser	12,57	11,17	6	13,02
	<u>100,00.</u>			<u>100,00.</u>

Durch das Auswaschen, selbst mit kaltem Wasser, ist dem Niederschlage also bedeutend Borsäure entzogen worden. Er kann hinsichtlich seiner Zusammensetzung betrachtet werden als bestehend aus  $2(\text{CuB} + \text{H}) + 4\text{CuH}$ ; es ist ferner noch 1 Atom Kupferoxyd mit  $\frac{1}{3}$  At. Schwefelsäure verbunden in ihm enthalten.

II. Die Lösungen gleicher Atomgewichte des schwefelsauren Kupferoxyds und des neutralen Borax in 12 Th. heißen Wassers, wurden so vermischt, daß die des letztern in die des ersteren Salzes nach und nach gegossen wurden. Anfangs entstand ein voluminöser blauer Niederschlag, der bald grün wurde. Das Ganze wurde einige Zeit hindurch gekocht, wodurch die grüne Farbe des Niederschlags sich nicht veränderte, und er sich nicht schwarz färbte. Die abfiltrirte Flüssigkeit war frei von Kupferoxyd.

Ein Theil der Fällung wurde nach dem Filtriren ohne ausgewaschen zu werden, zwischen Fließpapier gepreßt. Beim Trocknen hatte sie ihre grüne Farbe beibehalten, aber etwas Kohlensäure aufgenommen; durchs Glühen wurde die Farbe dunkelgrün. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Niederschlags war folgende:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kupferoxyd	57,31	11,56	14	57,18
Borsäure	18,13	12,47	5	17,97
Schwefelsäure	8,25	4,94	2	8,25
Kohlensäure	1,67	1,21	1	2,26
Wasser	11,08	9,85	12	11,13
Natron	3,56	0,91	1	3,21
	<u>100,00.</u>			<u>100,00.</u>

Die Verbindung besteht wesentlich aus  $5(\text{Cu}\ddot{\text{B}}+\text{H}) + 6\text{Cu}\text{H}$  mit  $3\text{Cu}+\ddot{\text{S}}$ , gemengt mit einem Atom  $\text{Na}\ddot{\text{S}}$ . Es scheint also, daß in Verbindung mit borsaurem Kupferoxyd das Kupferoxydhydrat das Wasser bei der Temperatur der Kochhitze noch behalten kann, während es dasselbe sonst größtentheils verliert. Die Farbe des Niederschlags war daher auch durchs Kochen noch grün geblieben.

Da das Kupferoxyd eine schwache Verwandtschaft zur Kohlensäure hat, so glaubte ich anfangs, daß in der nicht ausgewaschenen Verbindung das Natron zum Theil als neutraler Borax enthalten sey, der während des Trocknens Kohlensäure angezogen hätte. Wir werden aber sogleich sehen, daß auch der durchs Auswaschen mit Wasser von Natron ganz befreite Niederschlag durch Trocknen kohlen säurehaltig wird.

Der andere Theil des Niederschlags wurde nämlich mit heißem Wasser ausgewaschen, wodurch er seine grüne Farbe verlor, die sich in eine dunkelbraune veränderte. Mit dem Waschen wurde so lange fortgefahren, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr zu entdecken war, und dasselbe nach dem Abdampfen keinen Rückstand mehr hinterließ. Unmittelbar nach dem Auswaschen war er frei von Kohlensäure, welche aber in dem bei  $100^\circ \text{C}$ . getrockneten Niederschlag enthalten war. Nach dem Trocknen war die Farbe nur auf der Oberfläche schwarzbraun, auf den Bruchflächen aber grün, welche Farbe er auch nach dem Glühen behielt, nur wurde sie dadurch bedeutend dunkler.

Die Zusammensetzung der bei  $100^\circ \text{C}$ . getrockneten Verbindung war diese:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kupferoxyd	67,68	13,65	17	66,42
Borsäure	14,01	9,63	4	13,76
Schwefelsäure	6,94	4,16	2	7,90
Kohlensäure	1,69	1,23	1	2,17
Wasser	9,68	8,60	11	9,75
	<u>100,00.</u>			<u>100,00.</u>

Die Zusammensetzung ist wesentlich  $4(\text{CuB} + \text{H}) + 7\text{CuH}$  gemengt oder verbunden mit  $2\text{Cu}^3\text{S}$ . Da nach dem Trocknen die Verbindung noch grün, und nur auf der Oberfläche schwarzbraun geworden war, so konnte in ihr noch Kupferoxydhydrat angenommen werden. Auf die Kohlensäure, die in dem Niederschlage unmittelbar nach ihrer Bereitung nicht enthalten war, konnte hierbei natürlich keine Rücksicht genommen werden.

Durch das Waschen mit heißem Wasser ist also noch mehr Borsäure entzogen worden. Es ergibt sich ferner aus diesen Untersuchungen, daß in den bei erhöhter Temperatur gefällten Niederschlägen mehr des unlöslichen basisch-schwefelsauren Kupferoxyds enthalten ist, als in den bei gewöhnlicher Temperatur erzeugten.

2) *Fällungen vermittelst des gewöhnlichen Borax.*

I. Gleiche Atomgewichte von schwefelsaurem Kupferoxyd und von gewöhnlichem Borax, jedes der Salze in 12 Theilen kalten Wassers gelöst, wurden mit einander gemengt. Der voluminöse blaue Niederschlag senkte sich schwer. Nach dem Filtriren wurde er ohne ausgewaschen zu werden, zwischen Fließpapier gepreßt. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt kein Kupferoxyd, gab aber durch Hinzufügung von schwefelsaurem Kupferoxyd noch einen Niederschlag.

Die Zusammensetzung der bei  $100^\circ\text{C}$ . getrockneten Fällung war folgende:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kupferoxyd	51,86	10,46	9	52,09
Borsäure	25,11	17,27	5	25,47
Schwefelsäure	4,50	2,60	$\frac{3}{4}$	4,39
Wasser	15,91	14,14	12	15,77
Natron	2,62	0,67	$\frac{1}{2}$	2,28
	<u>100,00.</u>			<u>100,00.</u>

Wie in den durch zweifach-borsauren Natron in den Auflösungen der Salze der alkalischen Erden, und selbst

auch in den des Bleioxyds erhaltenen Fällungen kann in den durch Kupferoxydsalze entstandenen eine zweifach-borsäure, dem zur Fällung angewandten Borax entsprechende Verbindung nicht angenommen werden. Durch den Einfluß des Wassers ist dem Niederschlage schon in der Kälte zu viel Borsäure entzogen worden, so daß er sich nur wenig von dem unterscheidet, welcher unter ähnlichen Umständen durch neutralen Borax hervorgebracht worden ist. Es ist indessen schwer, die Zusammensetzung der untersuchten Verbindung richtig zu deuten. Nimmt man die Anzahl der angenommenen Atome vierfach, so sind  $20\text{Cu}\ddot{\text{B}}\ddot{\text{H}}$  und  $13\text{Cu}\ddot{\text{H}}$  im Niederschlage, gemengt mit einem Atom  $\text{Cu}^3\ddot{\text{S}}$  und zwei Atomen  $\text{Na}\ddot{\text{S}}$ . Es ist dann aber noch eine bedeutende Menge Wasser im Ueberschuß vorhanden, 12 Atome, welche mit dem borsäuren Kupferoxyd oder mit dem Kupferoxydhydrat verbunden gewesen sind.

II. Es wurden dieselben Verhältnisse wie beim Versuche I angewandt, aber der entstandene Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen. Im Waschwasser war kein Kupferoxyd enthalten, aber durch das Auswaschen wurde endlich die Farbe der Fällung etwas verändert; sie fing an sich auf der Oberfläche etwas zu bräunen. Nach dem Trocknen bei  $100^\circ\text{C}$ . hatte sie folgende Zusammensetzung

		Sauerstoff.	At.
Kupferoxyd	62,75	12,66	5
Borsäure	22,48	15,46	2
Schwefelsäure	2,02	1,21	
Wasser	12,32	10,95	4
Natron	0,43	0,11	
	100,00.		

Durch das Waschen ist der Verbindung Borsäure in bedeutender Menge entzogen worden. Sie besteht wesentlich aus  $\text{Cu}\ddot{\text{B}}\ddot{\text{H}} + \text{Cu}\ddot{\text{H}}$ , und enthält dann noch Kupferoxyd mehr als nöthig ist, um mit der Schwefelsäure  $\text{Cu}^3\ddot{\text{S}}$  zu bilden.

III. Gleiche Atomgewichte beider Salze wurden ko-

chend mit einander vermischt, und das Ganze darauf einige Minuten im Kochen erhalten. Der Niederschlag wurde dadurch minder voluminös wie beim Versuch I, und hatte einen Stich ins Grüne. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt kein Kupferoxyd, und gab mit schwefelsaurer Kupferoxydlösung einen Niederschlag. — Bei 100° C. getrocknet hatte die Fällung folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kupferoxyd	57,70	11,64	7	57,55
Borsäure	21,07	14,49	3	21,70
Schwefelsäure	6,70	4,01	$\frac{2}{3}$	5,54
Wasser	12,68	11,27	7	13,06
Natron	1,85	0,47	$\frac{1}{3}$	2,15
	100,00.			100,00.

Es ist dies wesentlich eine Verbindung von  $3\text{Cu}\ddot{\text{B}}\text{H} + 3\text{Cu}\ddot{\text{H}}$ , (also eine ähnliche wie sie nach dem Auswaschen von der sich bildet, die in der Kälte erzeugt worden ist) gemengt mit einem drittel Atom  $\text{Cu}^3\ddot{\text{S}}$  und einem drittel Atom  $\text{Na}\ddot{\text{S}}$ .

IV. Lösungen gleicher Atomgewichte der Salze in demselben Verhältnisse wie beim Versuche I wurden wiederum kochend gefällt, der Niederschlag aber ausgewaschen, und zwar mit kaltem Wasser, wodurch er seine Farbe nicht veränderte. Bei 100° C. getrocknet hatte er folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kupferoxyd	68,19	13,76	4	68,81
Borsäure	15,15	10,42	1	15,14
Schwefelsäure	4,55	2,72	$\frac{1}{3}$	4,34
Wasser	11,48	10,20	3	11,71
Natron	0,63	0,16		100,10.
	100,00.			

Durch das Auswaschen, und zwar nur mit kaltem Wasser, ist wiederum dem Niederschlage viel Borsäure entzogen worden. Die Verbindung ist einfach wesentlich  $\text{Cu}\ddot{\text{B}} + 3\text{Cu}\ddot{\text{H}}$ , gemengt mit etwas  $\text{Cu}^3\ddot{\text{S}}$  und mit noch weniger

schwefelsaurem Natron. Es ist auffallend, daß das borsaure Kupferoxyd in dieser Verbindung ohne Wasser angenommen werden muß.

V. Der Versuch IV wurde wiederholt, der erhaltene Niederschlag aber mit heißem Wasser ausgewaschen, wodurch er sich bräunte, und bei 100° C. getrocknet folgende Zusammensetzung zeigte:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kupferoxyd	64,42	13,00	15	64,48
Borsäure	15,13	10,40	4	15,13
Schwefelsäure	7,46	4,47	2	8,69
Wasser	12,24	10,88	12	11,70
Natron	0,75	0,19		100,00.
	100,00.			

Die mit heißem Wasser ausgewaschene Verbindung enthält mehr Schwefelsäure, als die mit kaltem Wasser behandelte. Man kann erstere betrachten bestehend aus  $4\text{CuBH} + 5\text{CuH}$ , gemengt mit  $2\text{Cu}^3\text{S}$  und etwas schwefelsaurem Natron. Es sind dann aber noch 3 At. Wasser zu viel, von denen es ungewiß bleibt, womit sie verbunden sind.

VI. Lösungen von gleichen Atomgewichten beider Salze in 100 Theilen kalten Wassers mit einander vermischt, gaben einen Niederschlag von blauer Farbe, der nach dem Filtriren nicht ausgewaschen, sondern zwischen Fließpapier gepreßt wurde. Die filtrirte Flüssigkeit war frei von Kupferoxyd. Der Niederschlag hatte nach dem Pressen noch eine blaue Farbe, wurde aber beim Trocknen grün. Bei 100° C. hatte er folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kupferoxyd	63,57	12,83	6	65,00
Borsäure	19,66	13,52	2	19,06
Schwefelsäure	3,57	2,14	$\frac{1}{2}$	3,65
Wasser	12,00	10,67	5	12,29
Natron	1,20	0,31		100,00.
	100,00.			

Die Zusammensetzung entspricht einer Verbindung von  $2\text{CuBH} + 3\text{CuH}$  gemengt mit einem drittel Atom  $\text{Cu}^3\text{S}$ . Man sieht, daß durch die Anwendung von vielem kaltem Wasser dem borsäuren Kupferoxyd mehr Borsäure genommen werden kann, als durch die Behandlung selbst mit heißem Wasser, wenn dasselbe in geringerer Menge angewendet wird.

VII. Es wurden dieselben Verhältnisse, wie beim Versuch VI angewandt, aber die Lösungen beider Salze wurden kochend mit einander vermischt. Der Niederschlag war von grüner Farbe, aber durchs Auswaschen mit heißem Wasser wurde er braun und endlich fast schwarz. Die filtrirte Flüssigkeit war frei von Kupferoxyd. Bei  $100^\circ\text{C}$ . getrocknet hatte die Fällung folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kupferoxyd	79,14	15,97	11	79,00
Borsäure	6,20	4,26	1	6,32
Wasser	14,00	12,44	9	14,68
Natron	0,66			100,00.
	100,00.			

Außerdem enthält der Niederschlag, obgleich er so lange ausgewaschen worden, daß in dem Waschwasser keine Spur von Schwefelsäure mehr zu entdecken war, noch eine geringe Menge von dieser Säure, aber so wenig, daß die Auflösung desselben in Chlorwasserstoffsäure nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit eine Trübung vermittelt Chlorbaryum hervorbrachte.

Von allen bisher untersuchten Verbindungen der Borsäure mit dem Kupferoxyd ist dieser durch die Einwirkung einer großen Menge von heißem Wasser die meiste Borsäure entzogen worden. Sie ist  $\text{CuBH} + (10\text{Cu} + 8\text{H})$  enthält also, was auffallend ist, ungeachtet der dunklen Farbe, beinahe so viel Wasser, als das Kupferoxyd als Hydrat aufzunehmen vermag.



VIII. Das Resultat des vorigen Versuchs liefs hoffen, dafs es möglich sey, dem Kupferoxyd durch eine längere Einwirkung von vielem Wasser endlich alle Borsäure zu entziehen. Es wurden deshalb noch einmal die Lösungen der beiden Salze in den Verhältnissen wie bei dem Versuch VII vermischt, das Ganze aber längere Zeit gekocht, und der abfiltrirte Niederschlag mit heifsem Wasser ausgewaschen. Er war von dunklerer Farbe als der des Versuchs VII. Obgleich so vollkommen ausgewaschen, dafs das Waschwasser keine Reaction auf Schwefelsäure zeigte, so enthielt er doch eine auferordentlich geringe Spur davon. Nach dem Glühen war das Oxyd ganz frei davon.

Der Niederschlag enthielt in der That gar keine Borsäure, sondern war bei 100° getrocknet zusammengesetzt aus:

		Sauerstoff.	At.
Kupferoxyd	93,52	18,87	10
Wasser	6,45	5,73	3
	<u>99,97.</u>		

Dieses Hydrat enthält zwar weit weniger Wasser, als in dem in der Kälte erzeugten Hydrate enthalten ist, jedoch mehr als der Niederschlag, den man in Kupferoxydauflösungen mittelst Kalihydrats durchs Kochen erhält, dem es aber in der Farbe ähnelt <sup>1)</sup>. Durch die schwarze oder braunschwarze Farbe des Kupferoxyds kann man also nicht auf die Menge des mit ihm verbundenen Wassers schliessen. Es scheint, dafs durch verschiedene Einflüsse, durch kürzeres oder längeres Kochen, so wie durch Einwirkung von Kalihydrat, dem Kupferoxydhydrat mehr oder weniger Wasser entzogen werden kann, und es dann eine dunkel braunschwarze Farbe erhält.

Noch deutlicher als bei den Verbindungen der Borsäure mit dem Bleioxyd kann bei denen der Borsäure mit dem Kupferoxyd der Einfluss des Wassers nachgewiesen werden. Je gröfsere Mengen von Wasser bei der Darstellung dieser Verbindungen angewandt, je mehr sie nach

1) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 480.

ihrer Erzeugung mit Wasser ausgewaschen werden, und je höher die Temperatur des Wassers bei der Bildung und beim Auswaschen gewesen ist, desto mehr Borsäure kann dadurch dem Kupferoxyd entzogen werden, und sie wird demselben endlich ganz genommen, wenn Wasser und hohe Temperatur hinreichend eingewirkt haben. Die Verwandtschaft des Kupferoxyds zur Borsäure ist daher so schwach, daß sie durch die chemische Masse des Wassers ganz aufgehoben werden kann <sup>1)</sup>.

(Fortsetzung folgt.)

- 1) In dem Novemberhefte der *Annales de Chimie et de Physique* von diesem Jahre hat Hr. Laurent meine Arbeiten über die kohlensauen Verbindungen einer Kritik unterworfen, und theils die Existenz theils die von mir angegebene Zusammensetzung sehr vieler derselben bezweifelt, weil die letztere in den meisten Fällen so unwahrscheinlich wäre, daß die Chemie keine anderen Beispiele der Art aufzuweisen hätte. Hr. Laurent hat aber den Sinn meiner Arbeiten, und die Absicht, in welcher sie unternommen worden, gänzlich mißverstanden. Es kam mir im Allgemeinen nur darauf an, den Einfluß des Wassers bei chemischen Zersetzungen, und namentlich bei den Zersetzungen der Salzaufösungen nachzuweisen. Bisher hatte man nämlich das Gesetz, daß wenn zwei neutrale Salze in ihren wäßrigen Auflösungen einander zersetzen, die Neutralität der entstandenen Salze beibehalten wird, in seiner Allgemeinheit nicht bestritten, und Niemand hatte darauf aufmerksam gemacht, daß jenes Gesetz nur dann richtig sey, wenn die Säuren und die Basen der sich zersetzenden Salze zu den sehr starken gehören. Wie nun das Wasser bei Zersetzungen von Salzen einwirkt, wenn entweder die Basen oder die Säuren zu den schwächeren gehören, habe ich durch eine lange Reihe von Untersuchungen auseinander zu setzen gesucht, ganz besonders habe ich das Verhalten der kohlensauen, der borsauen und der kieselsauen Salze in dieser Hinsicht geprüft, und zu zeigen mich bemüht, daß die Säuren dieser Salze in sehr verschiedenen Verhältnissen durch das Wasser ausgetrieben, und durch dasselbe ersetzt werden können. Nie ist es mir aber dabei in den Sinn gekommen, behaupten zu wollen, daß die erhaltenen unlöslichen Verbindungen in sehr vielen Fällen nicht Mengungen wären, ich habe sogar bisweilen darauf aufmerksam gemacht, daß selbst solche kohlensaure Verbindungen, welche eine sehr einfache und wahrscheinliche Zusammensetzung haben, wie mehrere Verbindungen des kohlensauen Zinkoxyds mit dem Zinkoxydhydrat, dennoch Mengungen seyn könnten, und ich habe das durch die mikroskopische Untersuchung zu beweisen mich bemüht. Freilich habe ich die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen gewöhnlich durch

empirische Formeln ausgedrückt, aber nur in der Absicht, um die Resultate der Analysen und den Einfluss des Wassers bei diesen Zersetzungen schnell übersehen zu können. Bei einer genaueren Durchsicht meiner Arbeiten würde Hr. Laurent dies leicht erkannt haben; er hat es aber vorgezogen, dieselben nur schnell und flüchtig anzusehen, und sich dennoch gleichsam spöttelnd darüber in seiner Kritik zu äussern. Er hat sogar, um die von mir angegebenen Zusammensetzungen unwahrscheinlich zu machen, Verhältnisse berechnet, wie ich sie in Formeln nicht angegeben habe. So habe ich durch mehrere Versuche gezeigt, dass, was mir beachtungswerth zu seyn scheint, die Verbindung der kohlensauren Magnesia mit Magnesiahydrat, namentlich wenn sie durch kohlensaures Kali gefällt worden ist, zwischen 60° bis 100° eine kleine Menge von Kohlensäure anzieht, so dass, nachdem im lufttrocknen Zustande das Verhältniss zwischen Magnesia und Kohlensäure wesentlich  $4\text{Mg} + 3\text{C}$  war, es dann sich dem von  $5\text{Mg} + 4\text{C}$  nähert. Hr. Laurent berechnet aus den von mir angegebenen Resultaten, um dieselben recht lächerlich zu machen, dass die Zusammensetzung von  $336\text{C} + 392\text{Mg}$  sich in  $350\text{C} + 392\text{Mg}$  verwandelt habe, wobei ich nicht angeben kann, welchen den von mir angegebenen Versuchen, und welches Atomgewicht der Magnesia er zum Grunde gelegt hat.

Uebrigens geht Hr. Laurent in anderer Hinsicht in seinen Behauptungen, die er durch gewichtige Gründe nicht unterstützt, bisweilen offenbar viel zu weit. So würde er Zusammensetzungen von Verbindungen, wie sie z. B. die Apatite und mehrere Silicate zeigen, welche sehr kleine Mengen von andern Salzen enthalten, für unrichtig halten. In ihnen sind die sehr geringen Mengen des einen Salzes mit sehr grossen Mengen eines andern verbunden. Sie können, wie ich dies gezeigt habe, durch sehr grosse Mengen von Wasser zersetzt werden, und in der Natur finden sie sich oft, nachdem sie dem langen Einfluss des Wassers ausgesetzt gewesen, in einem solchen zersetzten Zustand. Aber dass sie wirkliche chemische Verbindungen sind, geht daraus hervor, dass die Natur und zum Theil auch die Kunst sie in schön krystallisirtem Zustand hervorbringt, und immer von derselben oder einer ähnlichen Zusammensetzung, wenn sie auch in verschiedenen Formationen vorkommen oder durch die Kunst erzeugt werden. — Auf ähnliche Weise denke ich mir die kleinen Mengen von basisch-schwefelsauren Metalloxyden mit kohlensauren und borsauren Salzen verbunden, welche in letztern angetroffen werden, besonders wenn dieselben aus heissen Auflösungen gefällt worden sind.

VI. *Noch einige Bemerkungen über den fränkischen Juradolomit und die Umwandlung der Gesteine;  
von F. Psaff.*

Im Band LXXXII. dieser Annalen S. 465 etc. habe ich zu zeigen gesucht, daß der Dolomit des fränkischen Juras keine ursprüngliche Bildung, sondern anfangs kohlenaurer Kalk gewesen sey, welcher durch hydrochemische Processe zu Dolomit umgewandelt worden. In dem unterdessen erschienenen 5. Hefte des II. Bandes seines Epoche machenden Werkes hat G. Bischof aus dem Verhalten von Lösungen kohlenaurer Kalkes und kohlenaurer Magnesia dargethan, daß der Dolomit schwerlich irgendwo als solcher sich gebildet habe, sondern daß er wohl in den allermeisten Fällen umgewandelter Kalk sey.

Wegen der großen Wichtigkeit, welche die Erscheinung der Umwandlung ganzer Gebirgsmassen, namentlich in Beziehung auf die Entstehung der geschichteten Silicatgesteine, hat, halte ich es nicht für überflüssig noch Einiges über die Dolomitisirung des fränkischen Jurakalkes mitzuthellen. Da der Umwandlungsproceß des Kalkes in Dolomit sich wie nicht leicht ein anderer beweisen läßt, da wir sowohl das ursprüngliche unveränderte Material vor uns haben, als auch die Stufen der Umwandlung und die Art derselben gleichsam Schritt für Schritt verfolgen können, so ist eine nähere Betrachtung der dabei stattfindenden Erscheinung wohl geeignet, uns Anhaltspunkte an die Hand zu geben bei der Untersuchung anderer Gesteine, von denen wir ebenfalls einen metamorphischen Ursprung anzunehmen geneigt sind, ohne daß wir jedoch das ursprüngliche Material, aus dem sie entstanden seyn sollen, d. h. ihren früheren unveränderten Zustand, noch die Art und Weise vor Augen haben, auf welche sie umgewandelt worden sind.

In der früheren Arbeit hatte ich mehr im Großen für das Flußgebiet der Wiesent zu beweisen gesucht, daß

und auf welche Art, auch unter welchen Verhältnissen, der Kalk zu Dolomit umgewandelt worden sey. Im vorigen Sommer hatte ich mein Augenmerk in dieser Beziehung besonders darauf gerichtet, wie sich an einzelnen Localitäten, innerhalb enger Gränzen diese Metamorphose geäußert habe. Aufser der Bestätigung meiner Behauptung von der Umwandlung überhaupt, fand ich auch noch manches, was für die Frage von dem Umwandlungsprocesse größerer Gebirgsmassen nicht uninteressant ist. Die Bemerkungen hierzu lassen sich am besten anknüpfen an die Erscheinungen, welche diese Dolomitisirung an dem Walpurgisberge begleitet haben, die ich daher zuerst kurz angeben will.

Dieser Berg gehört, wie auf dem meiner früheren Arbeit beigelegten Kärtchen zu sehen ist, dem westlichsten Rande des Juragebirges an. Er steht vollkommen isolirt und ist verhältnißmäßig von sehr kleinen Dimensionen. Er erscheint als ein von SSO gegen NNW langgestreckter Rücken, der von Westen her die Fig. 15 Taf. III. dargestellte Form hat. Nach der von dem topographischen Bureau in München herausgegebenen Specialkarte von Bayern beträgt seine größte Länge, am Fusse gemessen, 11435 B. F., während sein Kamm nur eine Länge von 5715 F. bei einer an der schmälsten Stelle kaum 100 Schritt betragende Breite besitzt. An seinem Fusse zeigen sich Liasschichten; der braune Jura zieht sich an verschiedenen Stellen des Berges hoch hinauf, der Gipfel zeigt eine Krone von Dolomit, die namentlich auf der Ostseite außerordentlich schöne, senkrecht abfallende und bis zu 100 Fufs hohe Felsenwände zeigt. Die Westseite ist vollkommen kahl, die Ostseite fast ganz mit dichtem Unterholze bewachsen, was die genauere Untersuchung derselben sehr erschwert. Von den vielen Analysen der Kalke und Dolomite des Berges theile ich folgende mit, die von No. 1 bis 8 und 14 von den auf der beigegebenen Fig. 15 Taf. III. der Westseite mit denselben Zahlen bezeichneten Punkten

genommen sind, während die von 9 bis 13 von der Oste des Berges Fig. 16 Taf. III. herkommen.

In Salzsäure unlösliche 1.		2.	3.	4.	
Bestandtheile 1)	2,04	1,87	17,15	0,75	
kohlensaurer Kalk	57,23	62,55	79,16	57,37	
kohlensaure Magnesia	39,00	35,37	2,03	39,78	
	<u>98,27.</u>	<u>99,79.</u>	<u>98,34.</u>	<u>99,90.</u>	
5.	6.	7.	8.	9.	10.
4,38	2,36	7,58	5,48	1,77	1,07
91,00	95,06	91,11	80,25	68,35	56,82
4,11	1,71	1,31	14,12	39,78	42,00
<u>99,49.</u>	<u>99,13.</u>	<u>100,00.</u>	<u>99,85.</u>	<u>99,90.</u>	<u>99,89.</u>
11.	12.	13.			
5,11	0,47	4,87			
93,26	60,28	92,74			
1,02	38,99	3,17			
<u>99,33.</u>	<u>99,74.</u>	<u>99,78.</u>			

Man sieht aus diesen Analysen, daß auf der Westseite des Berges drei Partien sind, welche der Dolomitisation besonders stark ausgesetzt waren, während nur wenige Schritte davon sich Kalk befindet, der fast gar keine Spuren der Veränderung, weder in chemischer noch in physikalischer Beziehung zeigt. Es geben sich durch das äußere Ansehen schon von Ferne die drei veränderten Partien deutlich zu erkennen. Es sind nämlich das Nord- und das Südende des Kammes und eine ziemlich in der Mitte gelegene Partie, welche sich durch die schroffe, den Dolomit so charakterisirende Felsenbildung auszeichnen, während in den dazwischen gelegenen beiden Partien, bei 3 und 6, keine Felsen sich zeigen, wohl aber geschichteter Kalk, der eine große Menge von *Terebr. biplic.* enthält, und keinen größeren Magnesiagehalt hat, als er vielen Kalksteinen fern von allen Dolomiten zukommt. In den drei do-

1) Der Gehalt an organischen Stoffen ist manchmal sehr auffallend; einmal erlitt der in Salzsäure unlösliche bei 100° getrocknete Rückstand durch Glühen einen Verlust von 27 Proc.

lomitisirten Partien habe ich dagegen nirgends eine Versteinerung antreffen können, höchstens zeigte sich einmal ein Eindruck, wie von den Rippen der *Ter. lacunosa*.

Die Ostseite des Berges zeigt die Dolomitbildung in noch höherem Grade, als die Westseite. Sie ist, wie ich schon erwähnte, stark bewachsen, zum Theil mit völlig undurchdringlichem Gestrüppe. Der Punkt No. 11 entspricht ungefähr dem Punkte No. 7 der Westseite. Auch an diesem Punkte ist, in ganz geringer Entfernung vom schönsten krystallinischen Dolomite, geschichteter Kalk, der ebenfalls von Versteinerungen wimmelt. Zwischen 12 und 1 scheint alles, wenigstens an dem Rande des Gipfels hin, aus Dolomit zu bestehen, und keine zweite unveränderte Kalkmasse, wie auf der Westseite vorhanden zu seyn, wenigstens sind überall die Ränder aus steilen Felsmassen zusammengesetzt. Doch wäre es möglich, daß sich auch hier noch eine kleine Partie Kalk, entsprechend der der Westseite, befände. Die üppige Bewachsung macht eine genauere Untersuchung in diesem Punkte sehr schwierig.

An der Südseite reicht bei 2 der Dolomit auffallend weit herab, zugleich erstreckt sich eben daselbst der braune Jura als sogenannter »Griessandstein« (Wagner) sehr hoch hinauf. Seine obere Gränze ist an dieser Seite ebenfalls von weitem kenntlich, indem sich, soweit er reicht, eine Föhrenwaldung erstreckt, die zugleich mit ihm aufhört, wie dies auf Fig. 15 Taf. III. angedeutet ist. Der bei No. 2, einem Punkte nur wenig Fufs höher als die Gränze des braunen Jura, noch so hohe Magnesiagehalt (35,37 Proc.) brachte mich auf die Vermuthung, es möchte hier der ganze weisse Jurakalk in Dolomit, oder dolomitischen Kalkstein, umgewandelt seyn, also dieser unmittelbar auf dem braunen Jura auflagern, was bisher zwar behauptet aber noch nirgends in unserem Jura beobachtet wurde, und ich glaube, daß diese Vermuthung mich nicht betrogen hat. Anfangs wollte es mir nicht gelingen, diese Auflagerung des Dolomits auf dem braunen Sandstein aufzufinden. Die Vegetation hat alles zu sehr bedeckt. Zwi-

schen  $a$  und  $a'$ , und  $b$  und  $b'$  (Fig. 17 Taf. III.)<sup>1)</sup> sieht man noch deutlich anstehenden braunen Griessandstein hervorstehen, aber nirgends eine Kalkschicht, oder festen Dolomit; die ganze Terasse zwischen  $a$ ,  $b$  und  $c$  (Fig. 17) ist größtentheils mit Rasen und mit herabgerollten Trümmern von Dolomit oder Kalk bedeckt. Nur an einer kleinen Stelle glaubte ich wirklichen dolomitischen Kalk unmittelbar über dem Griessandstein und in gleichmäßiger Lagerung mit diesem zu erkennen. Liefs aber die geognostische Untersuchung an Ort und Stelle noch manchen Zweifel über die Richtigkeit meiner Vermuthung zurück, so schwanden dieselben vollkommen, als ich die oberste Lagen der Griessandsteine chemisch untersuchte. Ich dachte nämlich: ist hier wirklich der *ganze weisse Jura-Kalk* durch eindringende Gewässer in dolomitischen verwandelt, so werden dann auch wohl Spuren davon in dem Griessandstein zu bemerken seyn. Diese Vermuthung bestätigte sich ebenfalls. Es ergab nämlich die Untersuchung für ein bei No. 14 entnommenes Stück des Griessandsteins folgende Zusammensetzung

Quarzsand mit etwas Thon	73,79
Eisenoxydhydrat	4,81
Kohlensaurer Kalk	19,11
Kohlensaure Magnesia	1,58
	<hr/> 99,29.

Stücke dieses Griessandsteins von anderen Localitäten ergaben wohl kohlensauren Kalk als Bindemittel, aber keine Magnesia. Es läßt sich leicht zeigen, daß dieser Magnesiagehalt ebenfalls kein ursprünglicher des Griessandsteins sey, und daß er denselben Ursprung habe, wie derjenige, welcher den Kalk zu Dolomit umwandelte. Daß kohlensaure Magnesia nicht von Anfang an mit dem Griessandstein sich niedergeschlagen habe, beweist das, daß an wenig entfernten Punkten desselben keine Magnesia in demselben gefunden wird. Die meisten Kalke des weissen

1) Es ist dies das Stück zwischen 2 und 14 von Fig. 15 Taf. III. etwas vergrößert.



Jura und die in der Nachbarschaft des Walpurgisberges von mir untersuchten haben alle einen geringen Gehalt an kohlensaurer Magnesia. Man könnte also annehmen, daß die obersten Schichten des Griessandsteins, bedeckt von dem Meere, in welchem sich der weiße Jurakalk niederschlug, aus diesem Magnesia aufgenommen hätten. Eine zweite Erklärung wäre die, daß die atmosphärischen Wässer den höher gelegenen Dolomit durchdringend aus demselben Kalk- und Magnesiicarbonat aufgelöst und in dem tiefer gelegenen braunen Jura wieder abgesetzt hätten. Beide Annahmen erweisen sich aber als unhaltbar, die unveränderten Kalkschichten des weißen Jura enthalten das Magnesiicarbonat und Kalkcarbonat in einem Verhältnisse von 1:91, höchstens von 2:92 d. h. von 1:46. In dem braunen Sandsteine fanden wir aber das Verhältniß von Kalkcarbonat zum Magnesiicarbonat wie 1,58:19,11 d. h.  $\approx 1:12,0$ . Nur da könnten wir diese erstere Annahme für gerechtfertigt halten, wo das erwähnte Verhältniß der beiden Carbonate im braunen Jurasandstein und in den untersten Schichten des weißen Jurakalks dasselbe wäre.

Auch die Annahme, daß die kohlensaure Magnesia durch atmosphärische den Dolomit durchdringende Wässer in den Griessandstein eingeführt sey, halte ich für unstatthaft. Aus den Versuchen von G. Bischof (l. c. II, 1122) geht hervor, wie spät die kohlensaure Magnesia erst nach fast vollkommener Abscheidung des mitaufgelösten kohlensauren Kalkes durch Verdunstung des Wassers sich abscheidet. Gerade in den obersten Schichten des porösen Griessandsteins aber, wo wir diesen verhältnißmäßig sehr großen Magnesiagehalt antreffen, ist die Verdunstung des denselben leicht durchsickernden Wassers gewiß sehr gering gewesen; wir würden daher in diesem Falle erst in den tieferen Schichten desselben die Magnesia finden und nicht, wie hier, in den obersten. Am Fusse eines dem Walpurgisberge gerade gegenüber liegenden Berges befindet sich in einem kleinen Seitenthal, bei St. Moritz, eine ziemlich mächtige Ablagerung von Süßwasserkalk, der of-

fenbar in einem früheren See, der dieses Thal ausfüllte, sich abgesetzt hat und zwar, wie aus den stellenweise in großer Menge in ihm enthaltenen Schnecken, welche identisch mit den jetzt lebenden sind, hervorgeht, erst in unserer jetzigen Epoche. Eben so klar ist auch, daß das Material zu diesem Kalke aus den umgebenden Dolomittfelsen hergenommen seyn muß. In Beziehung auf die Frage von dem Ursprung der Magnesia im Griessandstein, namentlich auch in Beziehung auf die zuletzt erwähnte Annahme dieses Ursprungs, schien es mir als ob die Analyse dieses Süßwasserkalkes darüber Bestätigung geben könne, ob letztere richtig sey oder nicht.

Es ergab die Analyse dieses Süßwasserkalkes

Thon etc.	0,91
Kohlensaurer Kalk	96,60
Kohlensaure Magnesia	2,44
	<hr/> 99,95.

Das Verhältniß vom kohlensauren Kalk zur kohlensauren Magnesia ist daher in diesem  $96,60 : 2,44 = 39,6 : 1$ , während es im Griessandstein sich verhält  $= 12,0 : 1$ . Wäre der Magnesia- und Kalkgehalt im letzteren desselben Ursprungs wie der in jener Süßwasserkalk-Ablagerung, so würden wir auch dasselbe oder ein ähnliches Verhältniß von beiden Bestandtheilen in denselben antreffen und würden ihn überall finden.

Da beides nicht der Fall ist, bleibt uns daher nur die Annahme, daß der Griessandstein sein Magnesia- und Kalkcarbonat bei der Umwandlung des Kalkes in Dolomit erhalten, daß die Metamorphose des Kalkes sich auch in ihm hinein erstreckt habe.

Fassen wir daher kurz die Erscheinungen zusammen, welche wir bei der Umwandlung des Kalks in Dolomit wahrnehmen, so sind es diese:

- 1) Die Umwandlung erfolgte auf hydrochemischen Wege von oben nach unten wirkend.
- 2) Sie hat daher die obersten Schichten am stärksten betroffen und nimmt von oben nach unten allmählig und

zwar ungleichmäfsig schnell ab, ist an einer Stelle mehr an einer andern weniger tief bemerkbar.

- 3) Es erfolgte die Umwandlung durch Aufnahme eines neuen Bestandtheils, der mit den vorhandenen eine chemische Verbindung einging.
- 4) Durch die Umwandlung wurde ein vorher deutlich geschichtetes versteinierungsvolles amorphes Gestein, zu einem ungeschichteten, oder sehr undeutlich geschichteten versteinierungsleeren sehr deutlich krystallinischen.
- 5) Das umgewandelte Gestein ist nirgends durch scharfe Gränzen von dem unveränderten getrennt; die neu hinzutretenden Stoffe lassen sich selbst noch in das unterliegende, mineralogisch von dem oberen ganz verschiedene, Gestein — hier den grossen Griessandstein — verfolgen.

Ich glaube, dafs wir bei einem Gesteine, welches wir für ein auf hydrochemischem Wege umgewandeltes ansehen wollen, wenigstens einige dieser hier angeführten Eigenschaften antreffen müssen, um für unsere Annahme einigermaßen rechtfertigende Gründe zu finden. Welche von diesen Eigenschaften fehlen könne, ohne uns in der Annahme der Metamorphose wankend zu machen, kommt auf den speciellen Fall an. Ich glaube z. B. nicht, dafs die Schichtung oder die Versteinerungen immer verloren gehen werden; im Dolomit werden wenigstens hier und da beide noch angetroffen. Es mögen vielleicht selbst Verhältnisse eintreten, durch welche eine ganze Gebirgsmasse durch ihre gesammte Mächtigkeit gleichförmig umgewandelt erscheinen kann, ohne dafs man eine Abnahme der Umänderung von oben nach unten wahrnimmt. Wo aber alle die eben erwähnten Erscheinungen fehlen, da glaube ich, ist es eine willkürliche Annahme, die sich nicht rechtfertigen läfst, von einer Umwandlung zu sprechen. Wenn z. B., wie im Fichtelgebirge bei Münchberg eine Gneufspartie für umgewandelte Thonschieferpartie erklärt wird, an der wir keine der für eine Umwandlung sprechenden Erscheinungen wahrnehmen können, die überall scharf von dem

unterliegenden Thon- und Grauwackenschiefer abgegränzt, ohne Uebergänge in denselben erscheint, so kann man in diesen, wie in ähnlichen Fällen, diese Ansicht mit Naumann <sup>1)</sup> nur als eine »über alle Maassen ausgedehnte« Anwendung des Metamorphismus, ja als eine völlig unbegründete erklären.

Wer aber in solchen Fällen, wo eine Umwandlung auf hydrochemischem Wege unannehmbar erscheint, zu plutonischen Kräften seine Zuflucht nehmen wollte, den bitten wir, vorher noch einmal zu erwägen, was G. Bischof (a. a. O. Bd. II, 216) über Umwandlungen auf diesem Wege überhaupt geäußert hat. Bis die dort vorgebrachten Einwürfe gründlich und auf wissenschaftliche Weise widerlegt sind, möchte wohl die Umwandlung ganzer Gebirgsmassen auf plutonischem Wege für immer in das Reich des Pluto, d. h. das Reich der Todten, zu verbannen seyn.

## VII. *Nachträgliches über die Thorerde (Donarumoxyd) aus dem Orangit; von N. J. Berlin.*

**Zu** der Notiz über die Identität des Donaroxyds und der Thorerde, welche in das Aprilheft dieser Annalen eingedruckt ist, wünsche ich noch Folgendes hinzuzufügen.

In einem, in demselben Hefte der Annalen abgedruckten Briefe spricht sich Hr. Bergemann dahin aus, es wäre wohl möglich, daß Donaroxyd und Thorerde identisch seyen, äußert aber dabei die Vermuthung, daß in diesem Falle das rothbraune Donaroxyd reine Thorerde, dagegen die weiße bisher bekannte Thorerde kalibaltig sey.

Um die Wahrscheinlichkeit dieser Vermuthung zu prüfen, habe ich folgende Versuche angestellt.

1) Lehrbuch der Geologie II, 171.

Das durch schwefelsaures Kali aus der Auflösung des Orangit ausgefällte Doppelsalz wurde in Wasser gelöst und mittelst Ammoniak niedergeschlagen. Der gut ausgefällte Niederschlag wurde nachher in Schwefelsäure aufgelöst und die verdünnte Flüssigkeit lange gekocht, wobei weisse schwefelsaure Thorerde sich ausschied. Von diesem Salze wurde ein gewogener Theil gegläht, und lieferte dabei gerade so viel *schneeweiße* Thorerde, wie man nach dem für die Thorerde angenommenen Atomgewicht erhalten mußte. Ein zweiter Theil desselben Salzes wurde in Wasser aufgelöst und die Auflösung in zwei Theile getheilt; den einen Theil fällte ich durch Kalihydrat, den anderen durch Ammoniak, und wusch beide Niederschläge lange und vollkommen aus. Nach dem Trocknen und Glühen waren beide Niederschläge schwach ins Gelbbraunliche gefärbt, doch der durch Kali erhaltene etwas dunkler. Beim Reiben im Achatmörser nahmen beide eine schwache gelblichweisse Farbe an, jedoch zeigte sich auch jetzt die durch Kali niedergeschlagene Thorerde etwas stärker gefärbt.

Aus diesen Versuchen würde man den Schluß ziehen können, daß es gerade ein Gehalt an Kali wäre, welcher einer übrigens reinen Thorerde eine Farbe mittheilte. Dieser Schluß würde jedoch kaum der richtige seyn. Wahrscheinlicher ist es, daß die verschiedene Dichte der verschiedenen Verbindungen die Farbennüanze des geglähten Rückstandes bedingt, wie es wohl auch in anderen Fällen beobachtet worden ist. Dafür spricht auch der Umstand, daß die gelbbraunliche geglähte Thorerde durch Reiben eine viel hellere, schwach gelblichweisse Farbe annimmt. Nach Berzelius hat die durch Glühen des oxalsuren Salzes dargestellte Thorerde dieselbe Farbe.

Eine Schwierigkeit gegen die Annahme, daß Donaroxyd und Thorerde identisch seyen, findet Hr. Bergemann darin, daß die Thorerde ein viel höheres spec. Gew. besitzt, als das von Ihm für das Donaroxyd gefundene  $\approx 5,576$ . Ich habe das spec. Gew. des rothbraunen, rohen Donar-

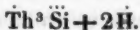
oxyds = 9,24 gefunden. Berzelius giebt das spec. Gew. der Thorerde zu 9,40, an.

*Zusatz des Herausgebers.* Mit obigem Resultate stimmt auch das, welches Hr. Damour in *Compt. rend. T. XXXIV. p. 685* (3. Mai 1852) veröffentlicht hat. Auch er findet, das specifische Gewicht des aus dem Orangit dargestellten Donaroxyds = 9,366.

Zugleich giebt er als das Resultat einer von ihm angestellten Analyse des Orangits folgende Zahlen:

	Grm.	Sauerstoff.	Verhältnisse.
Kieselerde	0,1752		0,0910 3
Thorerde	0,7165	0,0848	} 0,0899 3
Kalk	0,0159	0,0045	
Bleioxyd	0,0088	0,0006	
Uranoxyd	0,0113		
Manganoxyd	0,0028		
Eisenoxyd	0,0031		
Bittererde	Spur		
Thonerde	0,0017		
Kali	0,0014		
Natron	0,0033		
Wasser und Spuren von			
Kohlensäure	0,0614		0,0546 2
	0,0014.		

Wornach er die Formel aufstellt:



Obgleich hiernach (wie nach der Analyse vom Prof. Bergemann, welcher übrigens kein Bleioxyd und kein Uranoxyd angiebt) 1 Atom Wasser weniger im Orangit enthalten ist, als Berzelius in der für den Thorit aufgestellten Formel annimmt, so ist doch Hr. Damour der Meinung, zum Theil weil diese Formel nur annähernd mit dem Resultate der von Berzelius gemachten Analyse übereinstimmt, dafs, so wie das Donaroxyd mit der Thorerde, so auch der Orangit identisch sey mit dem Thorit.

# VIII. *Ueber eine Veränderung der Knochen im Erdboden; von Kindler.*

In der Gegend von Raab in Ungarn, der geschichtlich so merkwürdigen ehemaligen Türkenfestung, Stammsitz der v. Schwarzenbergs, mit Türkenköpfen und Raabenfedern im Wappen, liegt jetzt die neue Rübenzuckerfabrik St. Miklós, dem Freiherrn v. Syna gehörig, dem Umfange nach die größte des Continents.

Die Fabrik liegt nur 4000 Schritt vom kleinen Donauarme, der die Insel Schütt, und 300 Schritt von einem alten Donauarme, der nur noch Sümpfe bildet. Zur Zeit der Römer, unter Constantin und seinen Nachfolgern, dürfte dieser stark gekrümmte Arm auch noch schiffbar gewesen seyn, denn in den an seinen Ufern liegenden Anhöhen begruben die Römer ihre Todten; und ein höchst merkwürdiger künstlicher Damm, den die Volkssage noch jetzt, wie die Burg in Lille, dem Cajus zuschreibt, der charakteristisch seine Geliebte darauf zu besuchen pflegte, führt vom Neusiedler-See nach dieser ehemaligen Niederlassung der Römer.

Dieser bis auf die Soole der Torfmoore aufgeschüttete Damm, ist deshalb geognostisch so interessant, weil er offenbar die Bildung der großen und werthvollen Torflager veranlaßt hat, die er in gerader Linie durchschneidet. Sie sind namentlich auf seiner linken, dem Leitha-Gebirgszuge zugewendeten, Seite 6 bis 8 Fuß mächtig und von vortrefflicher Beschaffenheit, weil dieser Damm die von dem Gebirgszuge theilweise abfließenden Wässer aufstaute während die Torflager der rechten Seite, wo der Rabnitzfluß, als natürlicher Abfluß des Neusiedler-Sees nach der Donau, nur leichte und unregelmäßige Torfbildung erlaubte. Den dabei vorkommenden höchst interessanten chemischen Bildungsproceß erlaube ich mir in einer späteren Abhandlung mitzutheilen, da meine an vielen Punkten ge-

sammelten Beobachtungen, welche einen grossen Gährungs-proceß dabei höchst wahrscheinlich machen, noch nicht völlig constatirt sind.

Die Zuckerfabrik von St. Miklós verdankt diesen Torflagern der Caesaren ihre Entstehung, versetzt die Umgegend in noch nie dagewesenen Wohlstand, und es machte mir eine besondere Freude, diese unwillkürlichen Schöpfungen eines geistigen Urahren, wissenschaftlich bestimmen zu können.

Ausgrabung von Bausand im Römerberge bei Janas-hux, einem Vorwerke, nahe der Fabrik, wohin die Sage das römische Dorf mit grosser Wahrscheinlichkeit verlegt, gab Veranlassung zur Auffindung von römischen Münzen aus Kupfer und Bronze, Waffen von Eisen und dergleichen Gegenständen, die mir zur Untersuchung gebracht wurden.

Gegenwärtig bei einer solchen Ausgrabung, fand ich folgende Umstände.

Die vollständig erhaltenen Gerippe lagen drei Fufs unter der Oberfläche im Schwemmsande, die Schädel nach Morgen blickend, links gewöhnlich ein Thränenglas, weich, halb zersetzt, an der Luft erhärtend, rechts ein Röllchen, bei einem Gerippe 9, bei einem andern 4 kupferne römische Münzen enthaltend. Sie waren meist mit dem Kaiserl. Bildnifs und der Umschrift *D. N. Constantius max. aug.*, versehen, die Kehrseite das rohe Bild eines grossen Römers mit Schild und Speer, der einen kleinen Reiter niederstößt. Die Beschreibung einer grossen Zahl anderer Münzen und Gegenstände gehört nicht hierher.

Die Menge der aufgefundenen Gebeine, welche in den tiefer liegenden gemauerten Gräbern, nur noch theilweise in den Aschenkrügen oder auch als verweste Häuflein sich vorfanden, erlaubte zwei chemische Beobachtungen, die Eine über den Grund der ungewöhnlichen Grösse einzelner Schädel, während andere Theile desselben Gerippes normaler Grösse waren, die Andere, über den Grund der langen Dauer überhaupt.

Für



Für beide Fragen glaube ich die zu erreichende Erklärung aufgefunden zu haben, welche ich mir erlaube im Nachfolgenden einzulegen.

Die eigenthümliche Beschaffenheit jener interessanten Gegend, in welche nur der Eingeborne und der, wie dieser, sich von fetten Speisen nährend gesunde Ausländer, ohne Einfluss der Miasmen des Umkreises bleibt, da dieß Fett ihn gleichsam undurchdringlicher macht, füllt die kleinen Hügel oft mit Donauwasser, welches sich darin emporsaugt und später wieder verdunstet. Die Donau tritt nämlich, hinter Prefsburg sich in mehrere Arme zertheilend, nach einem langen Laufe durch die Kalkgebirge des Wiener - Waldes, den Leitha - Gebirgszug durchbrechend, in das ungarische Tieftal, wo plötzlich das Gefäll sich bedeutend vermindert.

So bringt jeder bedeutende Gebirgsregen eine Aufstauung, dem ein eben so schnelles Fallen folgt. Dieß wirkt hindernd auf den Abfluss aller Nebenflüsse und Bäche und erspart die Kanalisirung dieser fruchtbaren Gegenden.

Das Wasser der Donau ist stark mit kohlensauren Kalk- und Eisenverbindungen geschwängert, wie dieß meine früheren Bemerkungen über Eisenerzbildungen i. d. Zeitschrift und viele neue interessante Beobachtungen von Pelouze, von R. Ludwig und G. Theobald bestätigen. Es bedarf auch nicht technischer Beweise im größten Maafsstabe, wie schnell Ströme diese Salze niederschlagen, welche ich mittheilen könnte.

Es genügt für den obigen Zweck auf die innere schwammartige Structur der aus zwei Platten bestehenden Schädelknochen aufmerksam zu machen, welche jene kalkhaltigen Wässer aufsaugen, später verdunsten und ein kohlensaures Kalkhydrat krystallisiren lassen, was bei günstiger Lage und krankhafter Structur in größerem Maafsstabe der Fall ist, die beiden Platten des Schädels aus einander treibt, und so die scheinbare Riesengröße veranlaßt. Ich fand auch die Aschenkrüge von schwarzem Thon mit dieser kohlensauren Kalkschicht überzogen, und unterwarf, zur Bestäti-

tigung meiner Ansicht, gleiche Gewichte neuer und jener alten Schädelknochen der Behandlung mit verdünnter Salzsäure. Sowohl die vielfach grössere Menge an Kohlensäure, welche letztere gaben, als auch die sehr geringe Menge Gallerte, welche zurückblieb, und durch Verkohlung in der Farbe sich aussprach, bestätigten die Annahme, daß sowohl die sogenannten Riesenknochen, als auch die lange Dauer jener Römergerippe, auf einer Umsetzung jener Bestandtheile beruht, welche das thierische Gewebe der Knochen und den phosphorsauren Kalk zum Theil auflöst und fortgeführt, zum Theil conservirt und vor dem Zerfallen durch Umschließung bewahrt.

### IX. *Ueber einen Rotations-Apparat zum Erweise der Axendrehung der Erde.*

(Aus einem Schreiben des Hrn. Mechanikus E. F. Hamann an den Herausgeber ')).

Paris den 22. October 1852.  
 — **K**urz nachdem Hrn. Foucault's Versuche über den Parallelismus der Schwingungs-Ebene des Pendels bekannt geworden waren, beschäftigte ich mich mit der Construction eines Apparates, in welchem die Rotations-Ebene eines Körpers an die Stelle der Schwingungs-Ebene des Pendels trat, und der somit zu analogen Versuchen dienen konnte. Mein Zweck war aber nicht, die Axendrehung der Erde zu beweisen, sondern den wahren Norden und die Polhöhe für den Beobachtungsort zu finden. Die Betrachtung, die mich bei der Construction leitete, war folgende: In welcher Lage wird die Axe und Rotations-Ebene eines im Schwerpunkt und nach allen Richtungen hin beweglich aufgehängten rotirenden Körpers in relativer fe-

1) Der verspätete Abdruck dieses Schreibens ist dadurch veranlaßt, daß dasselbe, durch ein Mißverständniß, erst auf einem Umwege zu mir gelangte.

ster Lage bleiben? — Offenbar in dem einen Falle, wo diese Axe mit der Erdaxe parallel ist. Ich construirte also einen Apparat, in welchem ein elektrisches Flugrad mittelst einer Cardan'schen Aufhängung so getragen war, daß dessen Axe jede beliebige Lage annehmen konnte, setzte dieses Rädchen in möglichst schnelle Rotation und brachte dasselbe in die Lage, in welcher die Axe desselben sich unverändert behauptete; es blieb nur noch übrig den Winkel der Rotations-Ebene mit dem Loth zu messen, um die Polhöhe zu bestimmen. Mehrere Umstände verhinderten mich, meinem Apparat diejenige practische Vollendung zu geben, mit der ich denselben als Mechanikus vor das Publikum zu bringen wünschte; ich begnügte mich deswegen, das Princip und die Grundzüge der Construction meines Apparates in der Kürze zu beschreiben und in Form eines *paquet cacheté* auf dem Bureau der Academie, in deren Sitzung vom 10. März 1851, zu deponiren, mir vornehmend, dessen Vollendung später zu verfolgen. Neuerdings ist nun Foucault mit einem Apparat aufgetreten, bestimmt zum Beweis der Axendrehung, an dem aber nothwendig dieselben Phänomene hervortraten, die bei meiner Construction Zweck waren. Die Eröffnung meines *paquet cacheté* in der Sitzung vom 11ten d. M. sichert mir die Priorität, wie auch die meisten der hiesigen wissenschaftlichen Blätter anerkennen. Ich weiß nun zwar aus specieller Erfahrung, wie mancherlei Hindernisse der Construction eines wirklich practischen Apparates der Art entgegenstehen, doch scheint mir die Sache selbst wichtig und interessant genug, daß ich einigen Werth darauf lege, genannt zu werden, wenn Sie diesen Gegenstand in Ihren Annalen berühren sollten <sup>1)</sup>. —

- 1) Was nächstens geschehen wird. Beiläufig mag hier bemerkt seyn, besonders in Bezug auf die neuerdings von Person veröffentlichten Aufsätze (*Compt. rend. T. XXXV. 417, 549 und 753*), daß auch ich schon im Juni 1851 (*Annal. Bd. 83, S. 308*) auf die Anwendbarkeit des Bohnenberger'schen Apparates zum Erweise der Axendrehung der Erde aufmerksam machte.

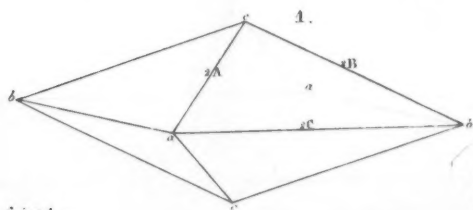
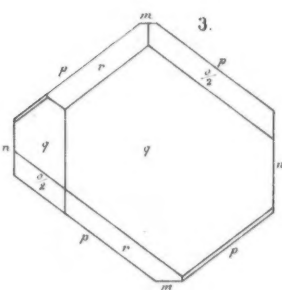
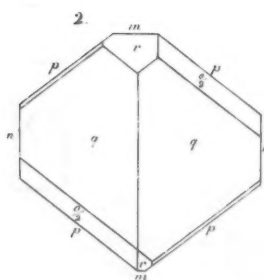
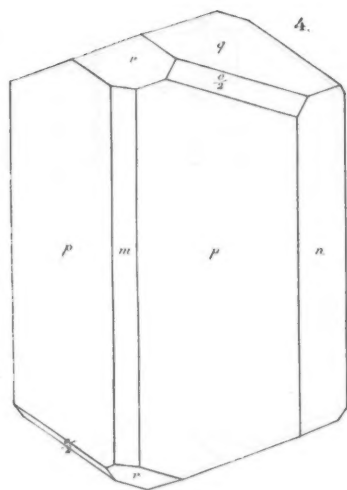
P.

## X. Zerlegung der Bodengase.

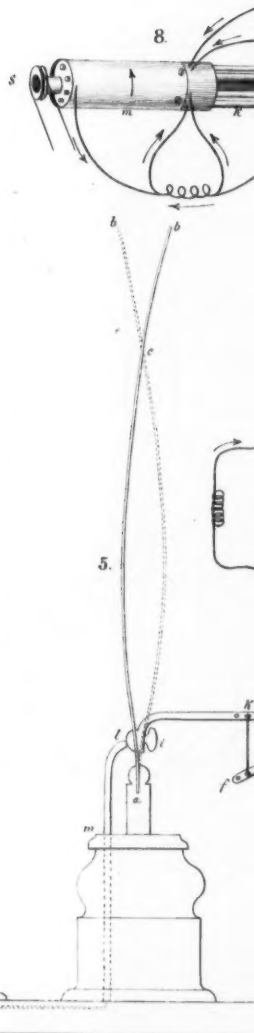
**Z**ufolge einer vorläufigen Notiz im *Journal des Débats* vom 16 Dec. haben die HH. Boussingault und Lewy eine Analyse der Gase unternommen, die in den Zwischenräumen der Ackerkrume enthalten sind, und die sie gewannen, indem sie in den Boden von Acker- oder Gartenland eine Brause (*pomme d'arrosoir*) 30 bis 40 Centimeter tief versenkten und mit einem langsam wirkenden Aspirator verbanden. In dem so aufgesogenen Gase fanden sie, mittelst Barytwasser, durchschnittlich 22 bis 23 mal so viel Kohlensäure als in der atmosphärischen Luft enthalten ist, ja, wenn der Boden frisch gedüngt war, das 245 fache des Gehalts der letzteren.

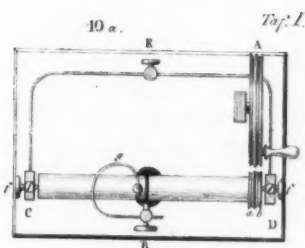
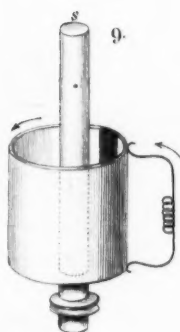
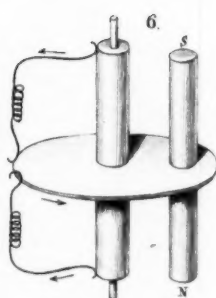
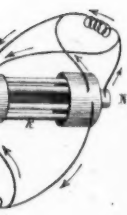
Am angeführten Orte wird die Idee dieser Analyse eine ganz neue genannt, ohne zu erwähnen, daß das Resultat derselben bereits von Saussure, Ingenhous und, vor Allem, von Hrn. von Humboldt in seinem Werke: *Versuche über die chemische Zerlegung des Luftkreises u. s. w.* (Braunschweig 1799) beobachtet worden ist. Indem wir hieran erinnern, wollen wir indess nicht verschweigen, daß Hr. Boussingault selbst, in der zweiten Ausgabe seiner *Économie rurale*, 1851 T. 1 p. 609 den Arbeiten des Hrn. v. Humboldt über die Absorption des Sauerstoffs aus der Luft und dessen Umwandlung in Kohlensäure durch Ackerkrume und andere Kohle-haltige Erden die gebührende Anerkennung zukommen läßt.



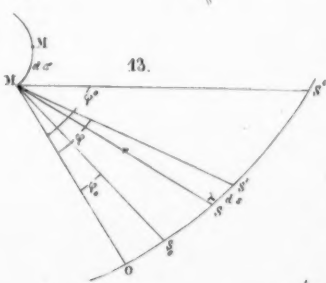
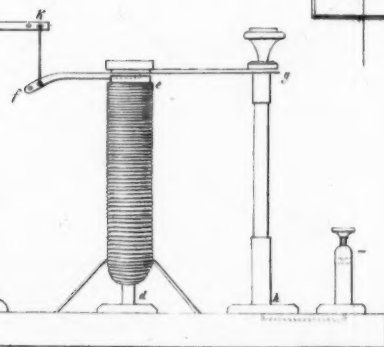
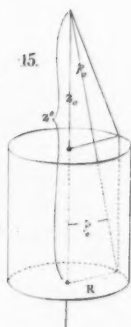
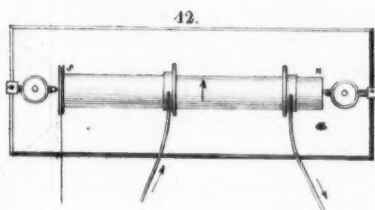
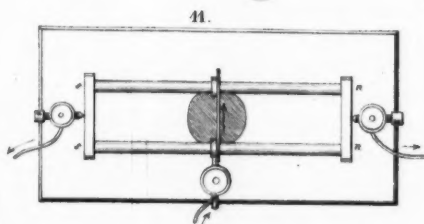
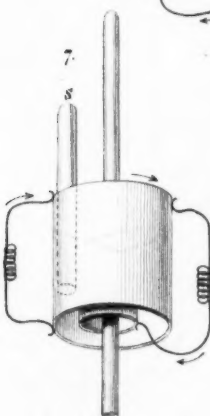
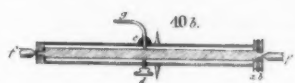


diamond or

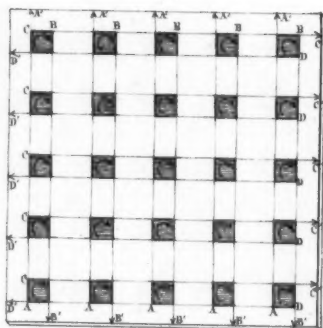




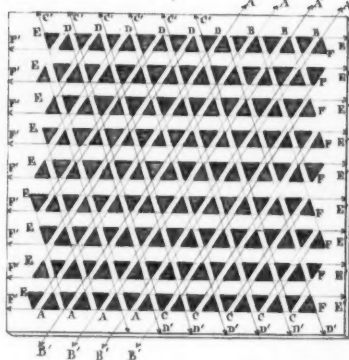
Taf. I.



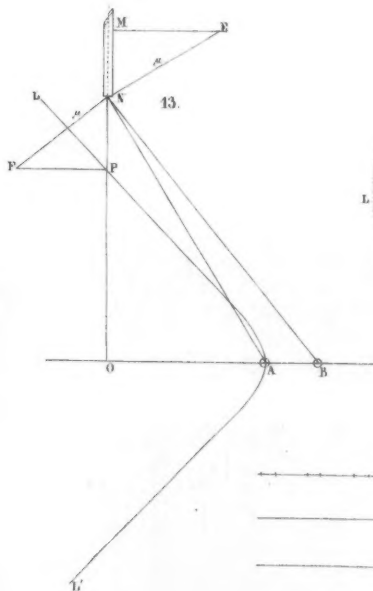
12.



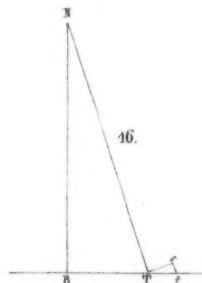
17.



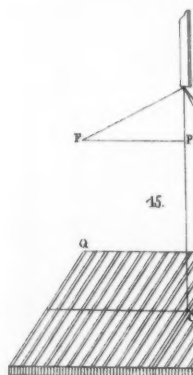
13.



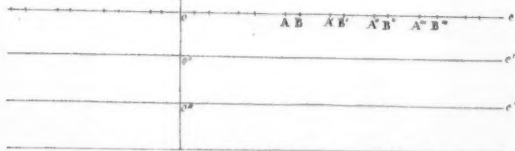
16.



15.

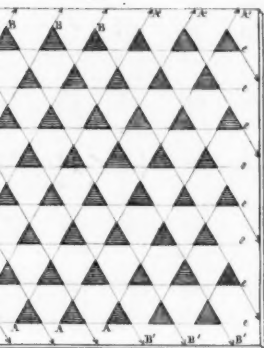


14.





18.



1.



2.



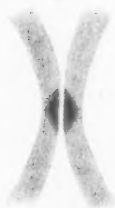
3.



4.

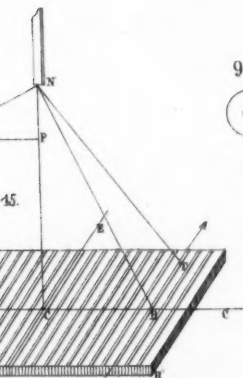
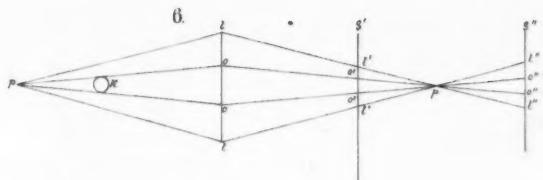


5.

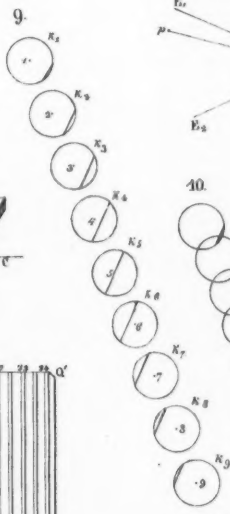


Taf. II.

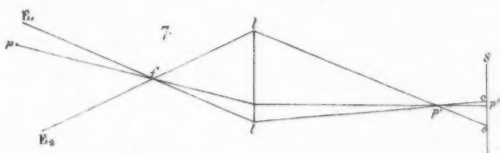
6.



9.



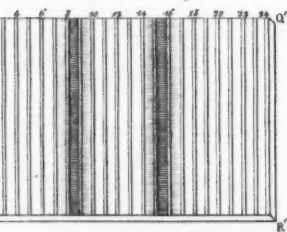
11.



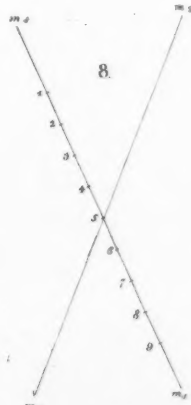
10.



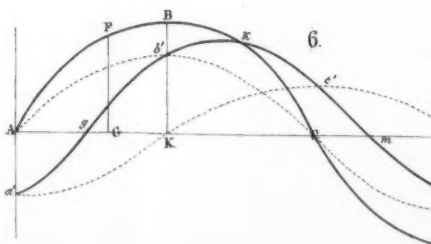
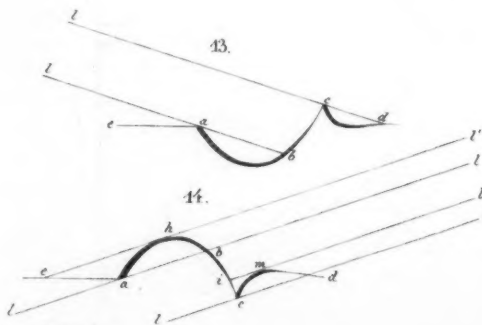
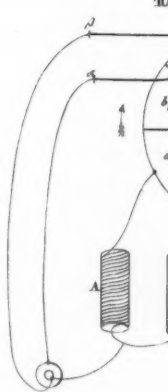
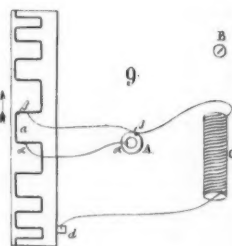
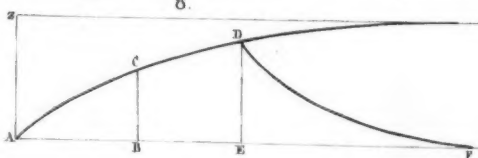
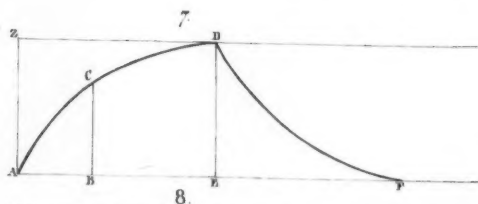
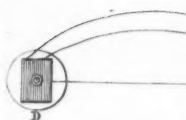
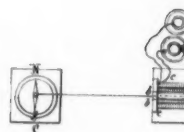
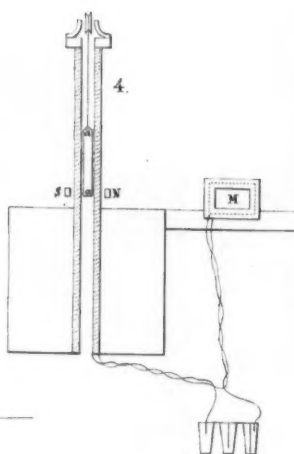
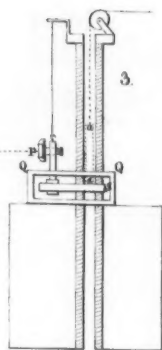
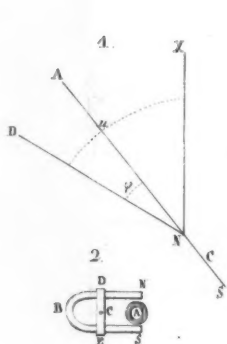
19.



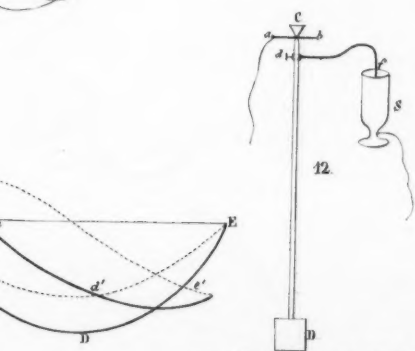
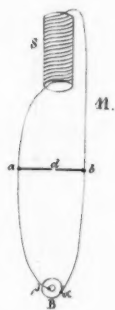
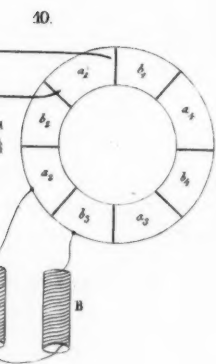
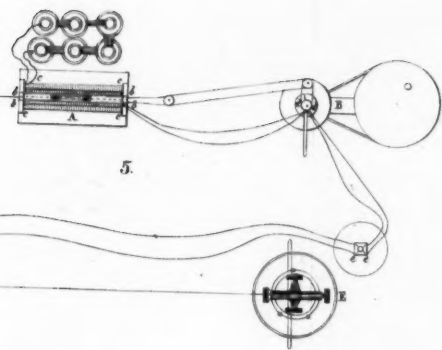
8.



Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 67. S. 1.



Guinand & Co.



*Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 87. St. 2.*

